

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ : C09B 67/00, C09K 19/00, C09D 5/36	A1	(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/11719 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 11. März 1999 (11.03.99)
(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/05545		42, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BEST, Wolfgang [DE/DE]; Bismarckstrasse 18, D-67251 Freinsheim (DE).
(22) Internationales Anmeldedatum: 1. September 1998 (01.09.98)		(74) Anwälte: KINZEBACH, Werner usw.; Reitstötter, Kinzebach u. Partner, Postfach 860649, D-81633 München (DE).
(30) Prioritätsdaten: 197 38 368.8 2. September 1997 (02.09.97) DE 197 57 699.0 23. Dezember 1997 (23.12.97) DE		(81) Bestimmungsstaaten: JP, KR, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).
(71) Anmelder (<i>für alle Bestimmungsstaaten ausser US</i>): BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).		Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i>
(72) Erfinder; und		
(75) Erfinder/Anmelder (<i>nur für US</i>): SCHUHMACHER, Peter [DE/DE]; Waldparkdamm 6, D-68163 Mannheim (DE). SCHNEIDER, Norbert [DE/DE]; Madenburgstrasse 5f, D-67122 Altrip (DE). RICHTER, Volker [DE/DE]; Karl-Christ-Strasse 34, D-69118 Heidelberg (DE). KELLER, Harald [DE/DE]; Dammstüberweg 29, D-67069 Ludwigshafen (DE). BLASCHKA, Peter [DE/DE]; Dammstüber Weg 127, D-67069 Ludwigshafen (DE). BETTINGER, Günter [DE/DE]; Kolpingstrasse 18a, D-67105 Schifferstadt (DE). MEYER, Frank [DE/DE]; Seckenheimer Strasse 4-6, D-68165 Mannheim (DE). HEILMANN, Peter [DE/DE]; Otto-Schmitt-Gross-Strasse		

(54) Title: MULTILAYER CHOLESTERIC PIGMENTS

(54) Bezeichnung: MEHRSCHEIDIGE CHOLESTERISCHE PIGMENTE

(57) Abstract

The invention relates to a wafer-like multilayer cholesteric pigment, characterised by the layer sequence A¹/B/A², wherein A¹ and A² are the same or different and comprise at least one cholesteric layer, and B stands for at least one intermediate layer which separates layers A¹ and A² and fully or partially absorbs the light that passes through layers A¹ and A². The invention also relates to a method for producing such a pigment and to the use thereof.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein plättchenförmiges cholesterisches Mehrschichtpigment, gekennzeichnet durch die Schichtfolge A¹/B/A², wobei A¹ und A² gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens eine cholesterische Schicht umfassen, und B für mindestens eine die Schichten A¹ und A² voneinander trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten A¹ und A² transmittierende Licht teilweise oder vollständig absorbiert, sowie Verfahren zur Herstellung eines solchen Pigments und seine Verwendung.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NI	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KF	Kenia				

CN	Eritrea	KK	Republik Kongo	RU	Rumänien
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RU	Russische Föderation
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	SD	Sudan
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SE	Schweden
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SG	Singapur
EE	Estland	LR	Liberia		

Mehrschichtige cholesterische Pigmente

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft mehrschichtige cholesterische Pigmente, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung.

Beim Erwärmen formanisotroper Stoffe können flüssigkristalline 10 Phasen, sogenannte Mesphasen, auftreten. Die einzelnen Phasen unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der Molekülschwerpunkte einerseits sowie durch die Molekülāranordnung hinsichtlich der Längsachsen andererseits (G. W. Gray, P. A. Winsor, Liquid Crystals and Plastic Crystals, Ellis Horwood Limited, Chichester 1974). Die nematisch flüssigkristalline Phase zeichnet sich durch Parallelorientierung der Molekül-Längsachsen aus (eindimensionaler Ordnungszustand). Unter der Voraussetzung, daß die die nematische Phase aufbauenden Moleküle chiral sind, entsteht eine sogenannte chiral nematische (cholesterische) Phase, bei der 15 die Längsachsen der Moleküle eine zu ihr senkrechte, helixartige Überstruktur ausbilden (H. Baessler, Festkörperprobleme XI, 1971). Der chirale Molekülteil kann sowohl im flüssigkristallinen Molekül selbst vorhanden sein als auch als Dotierstoff zur nematischen Phase gegeben werden, wodurch die chiral nematische 20 Phase induziert wird. Dieses Phänomen wurde zuerst an Cholesterolderivaten untersucht (z. B. H. Baessler, M. M. Labes, J. Chem. Phys. 52, 631 (1970)).

Die chiral nematische Phase hat besondere optische Eigenschaften: 25 eine hohe optische Rotation sowie einen ausgeprägten Zirkulardichroismus, der durch Selektivreflektion von zirkular polarisiertem Licht innerhalb der chiral nematischen Schicht entsteht. In Abhängigkeit von der Ganghöhe der helixartigen Überstruktur können unterschiedliche Farben erzeugt werden, die je nach Blickwinkel unterschiedlich erscheinen können. Die Ganghöhe der helixartigen Überstruktur ist ihrerseits vom Verdrillungsvermögen der chiralen Komponente abhängig. Dabei kann insbesondere durch Änderung der Konzentration eines chiralen Dotierstoffs die Ganghöhe und damit der Wellenlängenbereich des selektiv reflektierten 35 Lichts einer chiral nematischen Schicht variiert werden. Solche chiral nematischen Systeme bieten für eine praktische Anwendung interessante Möglichkeiten.

Die EP-A-686 674 und die ihr zugrunde liegende DE-A-44 16 191 beschreibt Interferenzpigmente aus in cholesterischer Anordnung fixierten Molekülen; die Pigmente weisen eine plättchenförmige Struktur und eine, durch ein Beispiel belegte, Schichtdicke von 5 7 µm auf. Zur Herstellung der Pigmente wird hochviskoses (zähflüssiges) LC-Material auf einen Träger aufgebracht, wobei der Träger unter einer fixierten Rakel mit einer Laufgeschwindigkeit von etwa 2 m/min fortbewegt wird. Hierdurch werden die flüssigkristallinen Moleküle orientiert.

10

Die WO 97/30136 beschreibt cholesterische Polymerplättchen, die aus einem chiralen polymerisierbaren mesogenen Material erhältlich sind. Die Plättchen sind als Effektpigmente verwendbar. Sie sind einschichtig und weisen eine bevorzugte Dicke von 4 bis 10 µm auf.

Aus der DE-A-196 39 179 sind lichtdurchlässige Zusammensetzungen bekannt, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Zusammensetzungen sollen absorptive Farbmittel in einer Menge enthalten, die bewirkt, dass der bei Glanzwinkelkonfiguration auftretende winkelabhängige Farbeffekt verstärkt wird, ohne dass bei allen anderen Winkelkonfigurationen die Transparenz der Zusammensetzung entscheidend beeinträchtigt wird. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

Aus der DE-A-196 39 229 ist eine Zusammensetzung bekannt, in der mindestens eine Matrix, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthält, räumlich oder flächenförmig strukturiert in Form von Strukturelementen in mindestens einer weiteren Matrix vorliegt. Hierbei sind die Matrizes 1 und 2 nicht identisch oder enthalten nichtidentische Pigmente in identischen Konzentrationen. Die Herstellung der Pigmente erfolgt wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben.

35

Die DE-A-196 39 165 beschreibt ein Verfahren zur Erzielung neuer Farbeffekte mittels Pigmenten mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit in einer Matrix, wobei die Pigmente nach ihrem Einbringen in die Matrix gezielt raum- und/oder flächenselektiv 40 in der Matrix verkippt werden. Das Verkippen der Pigmente erfolgt vorzugsweise mittels unterschiedlich gerichteter Bewegung der Pigmente in der Matrix oder durch Verwendung von Pigmenten unter-

45 DEU.

Die DE-A-195 02 413 beschreibt ein Pigment mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit, das durch dreidimensionales Vernetzen von orientierten Substanzen flüssigkristalliner Struktur mit chiraler Phase erhalten worden ist. Um ein solches Pigment farbhaltig gegenüber erhöhten Temperaturen zu machen, wird vorgeschlagen, dass das Vernetzen in Gegenwart von zumindest einer weiteren, zumindest zwei vernetzbare Doppelbindungen enthaltenden, farbneutralen Verbindungen durchgeführt wird. Das Auftragen der unvernetzten cholesterischen Mischung erfolgt durch Rakeln, beispielsweise auf eine Folie. Über die Dicke der aufgerakelten Schicht werden keine Angaben gemacht.

Die US-A-5 364 557 beschreibt cholesterische Tinten und Druckfarben, die plättchen- oder schuppenförmige cholesterische Pigmente enthalten. Die Herstellung der Pigmente erfolgt durch Beschichtung eines Transportbandes mit einer cholesterischen Schmelze und nachfolgende Glättung und Ausrichtung des cholesterinen Films mittels einer Messerklinge. Die Pigmente können zwei Schichten unterschiedlicher Händigkeit oder zwei Schichten gleicher Händigkeit mit einer dazwischen liegenden weiteren Schicht umfassen, die die Drehrichtung des circular polarisierten Lichts umkehrt. Eine Licht absorbierende Schicht wird nicht als möglicher Bestandteil eines Schichtpigments beschrieben, zumal eine solche Schicht dem gewünschten Effekt einer 100 %-igen Lichtreflexion entgegenwirken würde.

Aus der US-A-5 599 412 ist ein Herstellungsverfahren und eine Apparatur zur Herstellung von cholesterischen Tinten und Druckfarben bekannt. Das geschmolzene Polymer wird, wie in der zuvor zitierten US-A-5 364 557 beschrieben, aufgetragen und ausgerichtet.

Die DE-A-44 18 076 beschreibt Effektlacke bzw. Effektlackierungen, die Interferenzpigmente aus veresterten Celluloseethern enthalten. Mit diesen Interferenzpigmenten sollen sich bei dem Lack von der Lichteinfallsrichtung und von der Betrachtungsrichtung abhängige Farbwechsel oder besonders intensive Farbtöne mit bisher nicht bekannter Brillanz auf dem damit lackierten Gegenstand herstellen lassen. Die Pigmente werden durch Zerkleinern cholesterischer Schichten hergestellt, die nach dem Aushärten eine Dicke von 5 bis 200 µm haben sollen. Die Auftragung der Schichten erfolgt beispielsweise durch Rakeln. In den Beispielen wird eine Schichtdicke von etwa 10 µm angegeben.

15 Die DE-A-195 02 413 beschreibt asymmetrische optische Materialien mit Zubereitungen, die Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit enthalten. Die Pigmente enthalten mindestens eine

orientierte vernetzte Substanz mit flüssigkristalliner Struktur und mit chiraler Phase. Die Pigmente sind von plättchenförmiger Gestalt und weisen eine Dicke von 1 bis 20 µm auf. Die Herstellung der Pigmente erfolgt, wie in der oben genannten EP-A-686 674 beschrieben, wobei die Schichtdicke jedoch 5 µm statt 7 µm betragen soll.

Aus der WO 96/02597 ist ein Verfahren zur Beschichtung oder zum Bedrucken von Unterlagen mit einem Mittel bekannt, das ein chiralles oder achirales, flüssigkristallines Monomer und eine nicht-flüssigkristalline, chirale Verbindung enthält. Die flüssigkristallinen Monomere sind vorzugsweise photochemisch polymerisierbare Bisacrylate. Um die für die Ausbildung der erwünschten optischen Eigenschaften notwendige einheitliche Orientierung der cholesterischen Phase auch auf komplex geformten, großen Oberflächen zu erreichen, ist die Beimischung eines polymeren Bindemittels notwendig. Die Herstellung der Schichten, über deren Dicke nichts gesagt wird, erfolgt durch verschiedene Druckverfahren oder durch Spritzen.

Aus der DE-A-196 02 795 ist ein Verfahren zur Herstellung von Pigmentpartikeln bekannt. Die Pigmentpartikel weisen eine weitgehend einheitliche, definierte Form und Größe auf, da sie entweder durch Polymerisation einer polymerisierbaren Mischung in einheitlich dimensionierten Vertiefungen oder durch Vorformung mittels eines Druckverfahrens und nachfolgende Polymerisation hergestellt werden. Die Schichtdicke der Pigmente wird nicht erwähnt.

Die DE-A-196 02 848 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Pigmenten, wobei eine polymerisierbare Mischung eingesetzt wird, die unter anderem zwingend ein polymeres Bindemittel und/oder monomere Verbindungen, die durch Polymerisation in ein polymeres Bindemittel überführt werden, und/oder ein Dispergierhilfsmittel enthält. Diese Hilfsmittel sollen eine beträchtliche Verbesserung der Fließviskosität bewirken.

Aus der DE-A-42 40 743 sind Pigmente mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit bekannt. Die Pigmente werden bevorzugt aus dreidimensional vernetzbaren Polyorganosiloxanen hergestellt, wo bei die Flüssigkristallmasse auf eine Metall-, Kunststoff- oder Glasunterlage aufgerakelt, thermisch oder photochemisch vernetzt und das Vernetzungsprodukt dann von der Unterlage abgelöst wird.

Die EP-A-686 674 beschreibt eine Beschichtungsmethode, die plättchenförmige Trägerpartikel umfassen, die wenigstens teilweise mit flüssigkristallinem Material beschichtet sind. Die Beschichtung

erfolgt durch Dispergieren der plättchenförmigen Partikel in einem Lösungsmittel, in dem flüssigkristallines Material gelöst ist und nachfolgendes Ausfällen wenigstens eines Teils des flüssigkristallinen Materials auf die Partikel. Die plättchenförmigen Trägerpartikel werden dabei mit dem Cholester teilweise oder vollständig umhüllt. Gleichmäßige und exakt parallel zur mittleren Schicht angeordnete cholesterische Schichten sind mittels dieses Verfahrens nicht herstellbar. Die Pigmente sind offensichtlich auch nicht volldeckend, da sie vorzugsweise auf schwarze Oberflächen aufgetragen werden sollen.

Die DE-A-196 19 973 skizziert, in nicht nacharbeitbarer Weise, ein Konzept zwei- bzw. dreischichtiger plättchenförmiger Interferenzpigmente. Die Pigmente sollen zumindest eine Lage aufweisen, die aus flüssigkristallinen Polymeren besteht, deren Mesogene zumindest näherungsweise chiral-nematisch und/oder smektisch und/oder cholesterisch geordnet sind. Außerdem ist in den Interferenzpigmenten eine lichtabsorbierende Lage vorgesehen, die zumindest für einen Teil des sichtbaren Lichtspektrums absorbierend ist. Die Pigmente sollen durch Rakeln, Aufwalzen oder Aufsprühen auf eine glatte Unterlage, Aushärten des so erzeugten dünnen Filmes, Aufbringen der lichtabsorbierenden Lage, Aushärten dieser lichtabsorbierenden Lage, gegebenenfalls Aufbringen und Aushärten eines weiteren, nach Zusammensetzung und Lagenstärke mit dem ersten Film übereinstimmenden Filmes, sowie Abziehen und Zerkleinern des ausgehärteten Lagenverbundes erhältlich sein. Konkrete Pigmente werden jedoch nicht offenbart. Im Hinblick auf die stoffliche Zusammensetzung der Pigmente wird lediglich gesagt, dass als flüssigkristalline Polymere "flüssigkristalline Haupt- oder Seitenketten-Polymeren oder Mischungen davon, flüssigkristalline Oligomere oder Oligomer-Mischungen oder flüssigkristalline Monomere oder Monomer-Mischungen in Betracht" kommen. Beispiele zur Herstellung der Pigmente oder die Pigmente enthaltender Lackformulierungen fehlen. Die Offenbarung der DE-A-196 19 973 erschöpft sich daher in rein theoretischen Erörterungen des Konzeptes zwei- oder dreischichtiger Pigmente. Es wird somit keine für den Fachmann nacharbeitbare technische Lehre bereitgestellt.

Die WO 94/22976 und die ihr zugrundeliegende GB-A-2276883 beschreiben zweischichtige cholesterische Pigmente auf der Basis von zwei verschiedenen Polyorganosiloxanen der Firma Wacker. Die Herstellung der Pigmente erfolgt in extrem aufwendiger Weise

15 Reiben jeder Flüssigkristallschicht, um diese zu orientieren; anbringen thermisch deformierbarer Spacer auf den Glasplatten; Aufeinanderlegen der Glasplatten mit einander zugewandten choleste-

rischen Schichten und Vereinigung der cholesterischen Schichten durch thermische Deformation der Spacer bei erhöhter Temperatur im Vakuum sowie Vernetzen der vereinigten Cholesterschichten. Der so erhältliche Film soll, wie auch die aus ihm durch Mahlen erhaltenen Pigmente, eine Dicke von ungefähr 10 µm aufweisen. Der Film löst sich offensichtlich trotz der vorherigen Beschichtung der Glasplatten mit Nylon nur unvollständig von den Glasplatten, so daß Reste des Films zur Gewinnung der Pigmente von den Platten abgekratzt werden müssen, was die Herstellung der Pigmente noch 10 aufwendiger gestaltet. Das Konzept dreischichtiger Pigmente wird lediglich skizziert. Diese Pigmente sind durch das für zweischichtige Pigmente beschriebene Herstellungsverfahren nicht herstellbar. Die WO 94/22976 bzw. die ihr zugrundeliegende GB-A-2276883 stellen somit keine für den Fachmann nacharbeitbare 15 technische Lehre bereit, die Dreischichtpigmente in irgendeiner Weise verfügbar machen würde. Die Offenbarung erschöpft sich in rein theoretischen Erörterungen des Aufbaus von dreischichtigen Pigmenten.

20 Die aus dem Stand der Technik bekannten cholesterischen Interferenzpigmente müssen für die Absorption des transmittierenden Wellenlängenbereiches entweder zusätzliche Pigmente in der Cholestermatrix enthalten oder auf einen farbigen Untergrund aufgebracht werden. Beim Einbau von Fremdpigmenten in die flüssigkristalline Masse ist von Nachteil, dass durch Absorption und Streulicht ein erheblicher Teil des reflektierenden Wellenbereiches absorbiert bzw. gestreut wird, so dass der besondere Vorteil der Interferenzpigmente auf cholesterischer Basis weitgehend aufgehoben wird. Das gleiche Problem tritt auf, wenn man cholesterische 30 Pigmente mit absorbierenden Pigmenten in Lackzubereitungen einmischt. Farbeindruckstörende Reflexionen sind nur vermeidbar, wenn das absorbierende Pigment möglichst feinteilig in die Cholestermatrix eindispersiert wird. Nach allgemeinen Erfahrungen gelingt dies nur, wenn das Pigment mit eigens auf die Pigmentoberfläche abgestimmten Additiven dispergiert wird. Diese Verbindungen, wie z. B. Fettsäuren, Salze der Fettsäuren, Sojalecithine oder Phosphorsäureester stören jedoch die Ausbildung der helikalen Orientierung und verhindern damit eine optimale Farbausbildung. Erfolgt die Absorption dagegen über eine farbige Unter- 40 schicht, ist eine gleichmäßig hohe Untergrundqualität notwendig, um den erwünschten Gesamteindruck der Effektbeschichtung zu erzielen. Daher muss ein erheblicher Aufwand zur Vorbehandlung des

45 Beispielsweise bei Autokarosserien mit sehr Schwierig zu bearbeiten.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, Effektpigmente bereitzustellen, welche die beschriebenen Nachteile des Standes der Technik nicht mehr aufweisen.

5 Überraschenderweise wurde gefunden, dass die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe durch ein mehrschichtiges Pigment, das mindestens eine transmittierendes Licht teilweise oder vollständig absorbierende Schicht zwischen cholesterischen Schichten eingebaut enthält, gelöst wird.

10

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein plättchenförmiges cholesterisches Mehrschichtpigment, das gekennzeichnet ist durch die Schichtfolge A¹/B/A², wobei

15 A¹ und A² gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens eine cholesterische Schicht umfassen, und

B für mindestens eine die Schichten A¹ und A² voneinander trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten A¹ und A² 20 transmittierende Licht teilweise oder vollständig absorbiert.

Das erfindungsgemäße Mehrschichtpigment bietet eine Reihe überraschender Vorteile:

25 a) B kann voll deckend (transmittierendes Licht vollständig absorbierend) eingestellt werden, so dass bei ausreichender Pigmentierungshöhe der Farbeindruck des Pigmentes völlig un 30 untergrundunabhängig ist und eine aufwendige und kostspielige auf transparente Interferenzpigmente abgestimmte Untergrundbehandlung, wie bislang üblich, entfällt. Selbstdeckende cholesterische Effektpigmente werden somit erstmals zur Verfügung gestellt.

b) Die Farbe von B kann variiert werden, wodurch eine weitere 35 Steuergröße für den Farbeindruck des Gesamtpigmentes zur Verfügung gestellt wird.

c) Die Brillanz des Gesamtpigments lässt sich durch Variation des Glanzes bzw. der Rauigkeit von B zusätzlich einstellen.

40 d) B kann anwendungsspezifisch zur Einstellung der Härte bzw. der Flexibilität des Gesamtpigments variiert werden.

e) B kann elektrisch leitfähig sein und dadurch dem Gesamtpigment elektrische Leitfähigkeit verleihen, ohne dass die Qualität der cholesterischen Schichten dadurch beeinträchtigt wird.

5 f) A¹, B und A² sind von gleichmäßiger Dicke und parallel zueinander übereinander gestapelt, bilden also eine Art Sandwichstruktur, wodurch die Brillanz des Pigments erheblich verstärkt wird. Außerdem wird dadurch ein verbesserter Farbeindruck im Vergleich zu rundum beschichteten Pigmenten bewirkt,

10 weil sämtliche Cholesterin-Moleküle einer Schicht gleich ausgerichtet sind.

15 g) Der Farbeindruck des Pigments ist von externen Stimuli weitgehend unabhängig, d. h. über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stabil.

Die obere und die untere cholesterische Schicht A¹ bzw. A² des erfundungsgemäßen Pigments besitzen gleiche oder verschiedene optische Eigenschaften. Sie können insbesondere Licht gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren, d. h. von gleicher oder von unterschiedlicher Farbe sein. Im letztgenannten Fall lassen sich besonders interessante Farbeffekte erzielen. Besonders bevorzugt sind A¹ und A² von unterschiedlicher Händigkeit, so dass beispielsweise A¹ Licht einer bestimmten Wellenlänge linkszirkular-polarisiert reflektiert, wogegen A² Licht derselben Wellenlänge rechtszirkular-polarisiert reflektiert. Vorteilhafterweise erscheint deshalb beispielsweise ein Lack, der erfundungsgemäße Pigmente in dieser bevorzugten Ausführungsform enthält, besonders brillant, da in der Lackschicht A¹ und A² in statistischer Verteilung dem einfallenden Licht zugewandt sind, so dass der Lack sowohl rechts- als auch linkszirkular-polarisiertes Licht einer bestimmten Wellenlänge reflektiert, wogegen ein Lack, der nur Pigmente mit nur einer cholesterischen Schicht oder mit mehreren cholesterischen Schichten gleicher Händigkeit enthält, entweder das links- oder das rechtszirkular-polarisierte Licht durchlässt.

A¹ und A² können auch hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften gleich oder verschieden sein. Sie können beispielsweise unterschiedliche Dicke oder Sprödigkeit aufweisen.

45 demittelmatrixt. Das Absorptionspigment kann mit wenigen Ausnahmen vorzugsweise ein Schwarzpigment sein. Geeignete anorganische Absorptionspigmente sind beispielsweise Titandioxid, Al₂O₃, Barium-

sulfat, Strontiumsulfat, Zinkoxid, Zinkphosphat, schwarzes Eisenoxid, Blei-chromat, Strontiumchromat, Bariumchromat sowie metallische Pigmente wie Aluminium- oder Bronzepulver.

5 Geeignete organische Absorptionspigmente sind beispielsweise Azo-pigmente, Metallkomplex-Pigmente, wie Azo- und Azomethin-Metall-komplexe, Isoindolinon- und Isoindolin-Pigmente, Phthalocyanin-Pigmente, Chinakridon-Pigmente, Perinon- und Perylen-Pigmente, Anthrachinon-Pigmente, Diketopyrrolopyrrol-Pigmente, Thioindigo-Pigmente, Dioxazin-Pigmente, Triphenylmethan-Pigmente, Chinophthalon-Pigmente und fluoreszierende Pigmente.

Besonders geeignet sind feinteilige Absorptionspigmente mit einer mittleren Teilchengröße von 0,01 bis 1 μm , vorzugsweise 0,01 bis 15 0,1 μm .

Bevorzugt einsetzbar sind Graphitpigmente oder verschiedene Rußtypen, ganz besonders bevorzugt leicht dispergierbare Farbruße mit einer spezifischen Oberfläche von 30 bis 150 m²/g (BET-Methode) und einem Absorptionsvermögen von 50 bis 100 ml Dibutylphthalat/100 g (DBP-Zahl).

Besonders bevorzugte Absorptionspigmente sind solche, die der transmittierendes Licht absorbierenden Schicht B magnetische Eigenschaften verleihen. Hierfür geeignet sind beispielsweise γ - Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , CrO_2 oder ferromagnetische Metallpigmente, wie z. B. Fe-, Fe-Cu-, Fe-Ni-Co-Legierungen. Mit diesen Pigmenten lassen sich hochglänzende schwarze Zwischenschichten herstellen.

30 Pigmente, deren absorbierende Schicht magnetisch ist, können vorteilhaftweise durch Anlegen eines Magnetfeldes beliebig orientiert werden. Beispielsweise kann so vermieden werden, dass einzelne Pigmentplättchen aus den anderen herausragen, was zur Folge hat, dass weniger Licht gestreut wird und der Farbeindruck besser wird. Alle Plättchen können gemeinsam in einem bestimmten Winkel orientiert werden. Es ist auch möglich, gesamtflächige Raster zum Erzielen neuer Farbeffekte oder partielle Raster zum optischen Herausheben von Schriften oder Strukturen zu erzeugen. Die erfundungsgemäßen, magnetischen cholesterischen Pigmente sind auch in einer flüssigen Matrix vorteilhaft einsetzbar, beispielsweise in LCDs, in denen sie bei Anlegen eines Magnetfeldes ihre Richtung und somit ihren Farbeindruck ändern.

45 demittematrix eingebunden. Zur Handreichung kann die JACKUBI-
chen Systeme eingesetzt werden. Vorzugsweise eignen sich strah-
lungshärtbare Systeme, die reaktive, vernetzungsfähige Gruppen,

10

wie Acryl-, Methacryl-, α -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten.

Als Bindemittel sind auch monomere Mittel und deren Mischungen mit polymeren Bindemitteln einsetzbar. Als monomere Mittel kommen bevorzugt solche in Betracht, die zwei oder mehr vernetzungsfähige Gruppen wie Acryl-, Methacryl-, α -Chloracryl-, Vinyl-, Vinylether-, Epoxid-, Cyanat-, Isocyanat- oder Isothiocyanatgruppen enthalten. Besonders bevorzugt sind Acryl-, Methacryl- oder Vinyllethergruppen. Monomere Mittel mit zwei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Diacrylate, die Divinylether oder die Dimethacrylate von Diolen wie beispielsweise Propandiol, Butandiol, Hexandiol, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol oder Tetrapropylenglykol.

15

Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Triolen wie beispielsweise Trimethylolpropan, ethoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Trimethylolpropan bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit drei vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Triacrylate, die Trivinylether oder die Trimethacrylate von Glycerin, ethoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Glycerin mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Glycerin, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt.

30

Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Bis-trimethylolpropan, ethoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Bis-trimethylolpropan mit 1 bis 20 Propylenoxideinheiten, gemischt ethoxyliertem und propoxyliertem Bis-trimethylolpropan, bei dem die Summe aus Ethylenoxideinheiten und Propylenoxideinheiten 1 bis 20 beträgt. Monomere Mittel mit vier vernetzungsfähigen Gruppen sind beispielsweise auch die Tetraacrylate, die Tetravinylether oder die Tetramethacrylate von Tetraolen wie beispielsweise Pentaerythrit, ethoxyliertem Pentaerythrit mit 1 bis 20 Ethylenoxideinheiten, propoxyliertem Penta-

11

Zur Erhöhung der Reaktivität bei der Vernetzung oder Polymerisation an Luft können die Bindemittel und die monomeren Mittel 0,1 bis 10 % eines primären oder sekundären Amins enthalten. Beispiele für geeignete Amine sind Ethanolamin, Diethanolamin oder 5 Dibutylamin.

Besonders bevorzugt sind die Absorptionspigmente der Schicht B in eine Bindemittelmatrix eingebunden, die die weiter unten als Inhaltsstoffe der Schichten A¹ und A² beschriebenen cholesterischen 10 Gemische enthält. Ganz besonders bevorzugt umfasst die Bindemittelmatrix der Schicht B die gleichen cholesterischen Gemische wie die Schichten A¹ und A².

Die Herstellung der Absorptionspigmentformulierung kann nach den 15 üblichen, in der Fachwelt bekannten Dispergierverfahren und unter Verwendung von Verdünnungsmitteln, Dispergiermitteln, Photoinitiatoren und gegebenenfalls weiteren Additiven erfolgen.

Als Verdünnungsmittel können Wasser oder organische Flüssigkeiten 20 oder deren Mischungen verwendet werden, wobei organische Flüssigkeiten bevorzugt sind. Besonders bevorzugt sind organische Flüssigkeiten mit einem Siedepunkt unterhalb von 140 °C, insbesondere Ether wie Tetrahydrofuran, Ketone wie Ethylmethylketon und Ester wie Butylacetat.

25

Als Dispergiermittel können niedermolekulare Dispergiermittel wie beispielsweise Stearinsäure oder auch polymere Dispergiermittel verwendet werden. Geeignete polymere Dispergiermittel oder Dispergierharze sind dem Fachmann bekannt. Insbesondere sind zu nennen sulfonatgruppen-, phosphatgruppen-, phosphonatgruppen- oder 30 carboxylgruppenhaltige Polyurethane, carboxylgruppenhaltige Vinylchloridcopolymeren, Polyiminpolyester oder Polyetheracrylate mit oder ohne eingebaute funktionelle Gruppen.

35 Für die Herstellung von vernetzbaren oder polymerisierbaren Absorptionspigmentformulierungen können für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren verwendet werden, beispielsweise die weiter unten für die photochemische Polymerisation der cholesterischen Gemische aufgeführten Photoinitiatoren. 40

Die Dicke der einzelnen Schichten von B beträgt etwa 0,2 bis 3 µm, insbesondere etwa 0,5 bis 3 µm. Der Durchmesser der erfundungsgemäßen Pigmente beträgt etwa 5 bis 500 µm, insbesondere etwa 10 bis 100 µm.

12

besonders bevorzugt etwa 10 bis 30 μm . In der Regel beträgt der Pigmentdurchmesser etwa das 5-fache der Pigmentdicke.

Vorzugsweise enthalten A¹ und A² der erfindungsgemäßen Pigmente 5 cholesterische Gemische, die ausgewählt sind unter

10 a) mindestens einem cholesterischen, polymerisierbaren Monomer;

b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierbaren Monomer und einer chiralen Verbindung;

c) mindestens einem cholesterischen, vernetzbaren Oligomer oder Polymer; oder

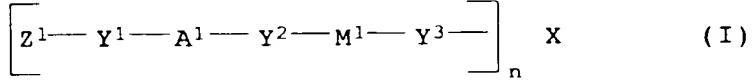
15 d) einem cholesterischen Polymer in einem polymerisierbaren Verdünnungsmittel,

e) mindestens einem cholesterischen Polymer, dessen cholesterische Phase durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur eingefroren werden kann,

20 in gehärtetem Zustand.

Durch Härtung wird die gleichmäßige Orientierung der cholesterinschen Moleküle in der Cholesterschicht fixiert.

Bevorzugte Monomere der Gruppe a) sind in der DE-A-196 02 848 beschrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird. Insbesondere umfassen die Monomere a) mindestens ein chirales, 30 flüssigkristallines, polymerisierbares Monomer der Formel I



35 in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

Z¹ eine polymerisierbare Gruppe oder ein Rest, der eine polymerisierbare Gruppe trägt,

40 y^1, y^2, y^3 unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,

45 A¹ ein Spacer,

M¹ eine mesogene Gruppe,

X ein n-wertiger chiraler Rest,

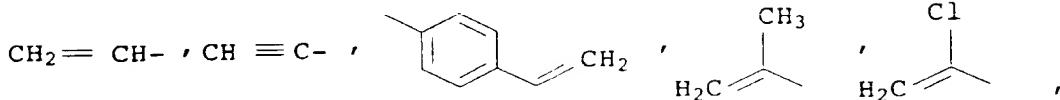
5 R Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl,

n 1 bis 6

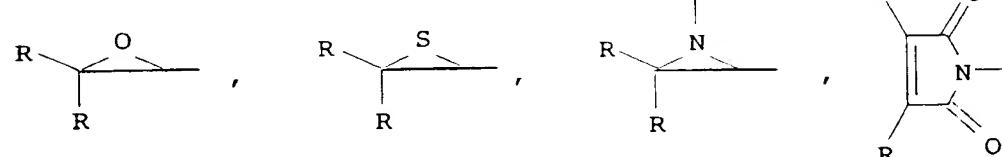
wobei die Reste Z¹, Y¹, Y², Y³, A¹ und M¹, gleich oder verschieden
10 sein können, wenn n größer als 1 ist.

Bevorzugte Reste Z¹ sind:

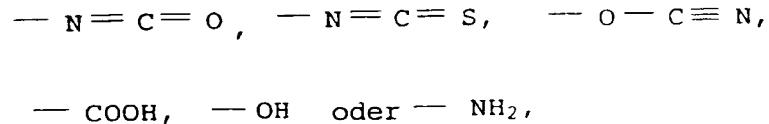
15



20



25



30 wobei die Reste R gleich oder verschieden sein können und Wasser-
stoff oder C₁-C₄-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl,
n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl oder tert.-Butyl, bedeuten. Von
den reaktiven polymerisierbaren Gruppen können die Cyanate spon-
tan zu Cyanuraten trimerisieren und sind daher bevorzugt. Die an-
35 deren genannten Gruppen benötigen zur Polymerisation weitere Ver-
bindungen mit komplementären reaktiven Gruppen. So können bei-
spielsweise Isocyanate mit Alkoholen zu Urethanen und mit Aminen
zu Harnstoffderivaten polymerisieren. Analoges gilt für Thiirane
und Aziridine. Carboxylgruppen können zu Polyestern und Poly-
40 amiden kondensiert werden. Die Maleinimidogruppe eignet sich be-
sonders zur radikalischen Copolymerisation mit olefinischen
Verbindungen wie Styrol. Die komplementären reaktiven Gruppen

45 die können durch Brütsverbindungen, über die hier nicht dieser noch

14

plementären Gruppen enthalten, in das polymere Netzwerk eingebaut werden.

Besonders bevorzugte Gruppierungen Z¹-Y¹ sind Acrylat und Methacrylat.

y^1-y^3 können die oben genannten Bedeutungen haben, wobei unter einer chemischen Bindung eine kovalente Einfachbindung verstanden werden soll.

10

Als Spacer A¹ kommen alle für diesen Zweck bekannten Gruppen in Betracht. Die Spacer enthalten in der Regel 1 oder mehrere, wie z. B. 2 bis 30, vorzugsweise 1 bis 12 oder 2 bis 12 C-Atome und bestehen aus linearen aliphatischen Gruppen. Sie können in der 15 Kette z.B. durch O, S, NH oder NCH₃ unterbrochen sein, wobei diese Gruppen nicht benachbart sein dürfen. Als Substituenten für die Spacerskette kommen dabei noch Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Methyl oder Ethyl in Betracht.

20 Repräsentative Spacer sind beispielsweise:

$$-\text{CH}_2)_p-, \quad -(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_m\text{CH}_2\text{CH}_2-, \quad -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SCH}_2\text{CH}_2-, \quad -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2-,$$

25 $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2\text{CHO})_m\text{CH}_2\text{CH}- \end{array}, \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ -(\text{CH}_2)_6\text{CH}- \text{oder} \end{array} -\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}-$

wobei

m für 1 bis 3 und

30 p für 1 bis 12 steht.

Die mesogene Gruppe M¹ hat vorzugsweise die Struktur

$$(T - Y^8)_{S-T}$$

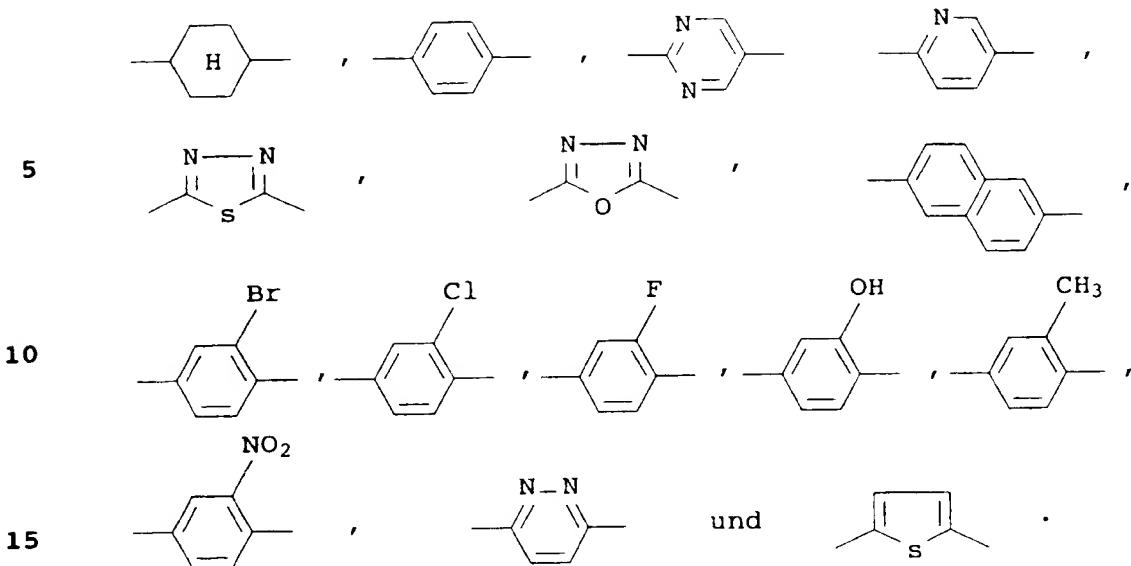
35

wobei γ^8 ein Brückenglied gemäß einer der Definitionen von γ^1 , s eine Zahl von 1 bis 3 und T gleiche oder verschiedene zweiwertige isocycloaliphatische, heterocycloaliphatische, isoaromatische oder heteroaromatische Reste bedeuten.

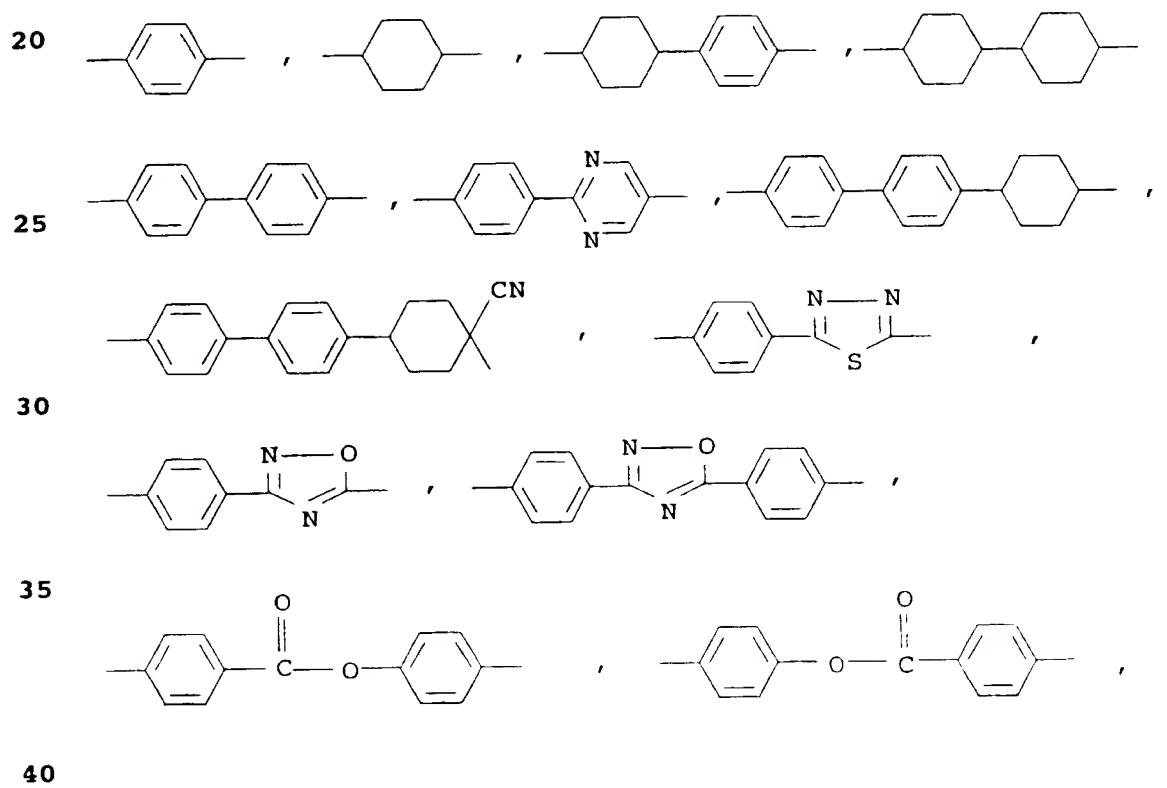
40

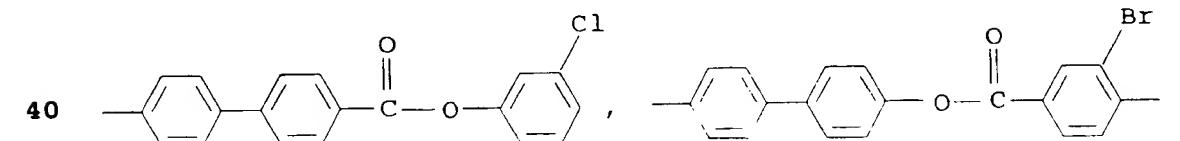
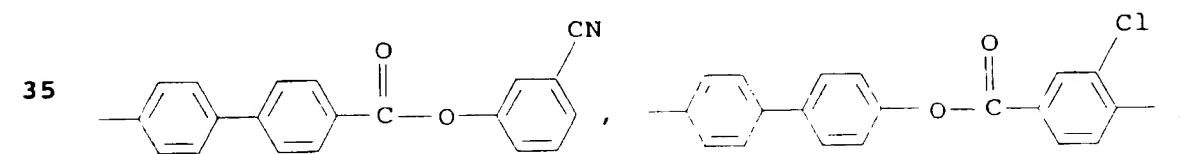
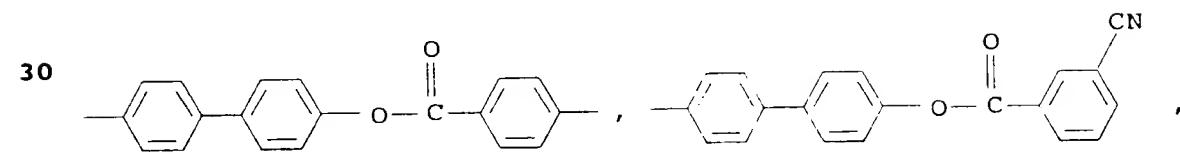
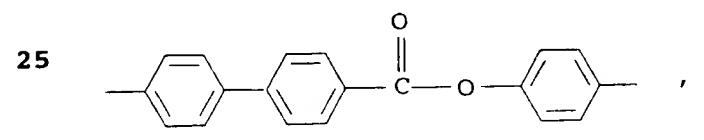
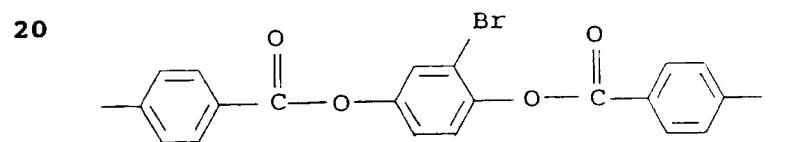
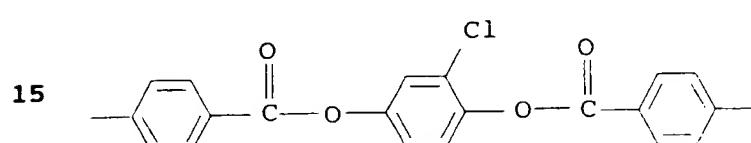
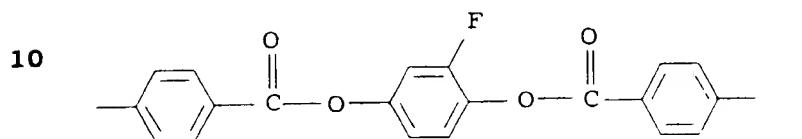
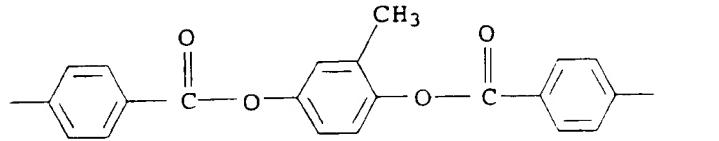
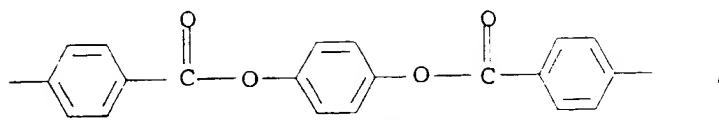
Die Reste T können auch durch C₁-C₄-Alkyl, Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Hydroxy oder Nitro substituierte Ringsysteme sein. Bevor-

15



Besonders bevorzugt sind die folgenden mesogenen Gruppen M¹:



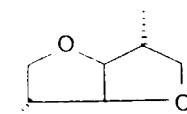


Von den chiralen Resten X der Verbindungen der Formel I sind u.a. aufgrund der Verfügbarkeit insbesondere solche bevorzugt, die sich von Zuckern, Binaphthyl- oder Biphenylderivaten sowie optisch aktiven Glykolen, Dialkoholen oder Aminosäuren ableiten.

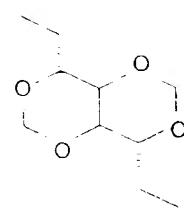
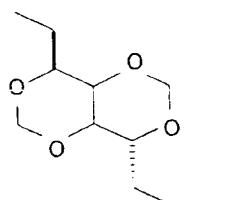
5 Bei den Zuckern sind insbesondere Pentosen und Hexosen und davon abgeleitete Derivate zu nennen.

Beispiele für Reste X sind die folgenden Strukturen, wobei die endständigen Striche jeweils die freien Valenzen bedeuten.

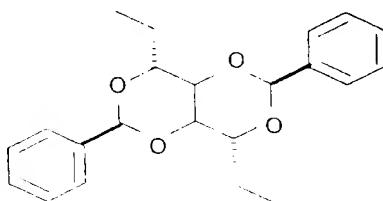
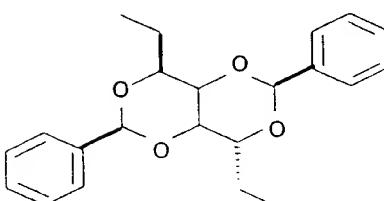
10



15



20

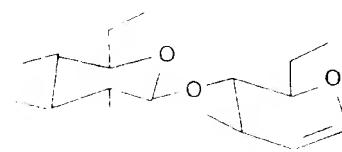
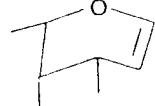
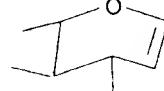


25

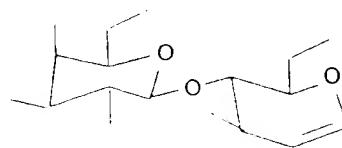
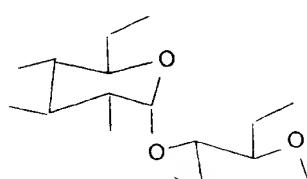
30



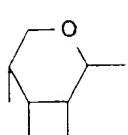
35



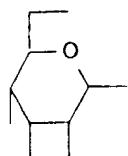
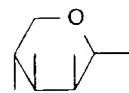
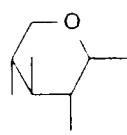
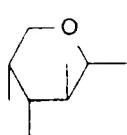
40



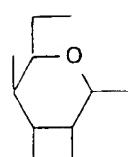
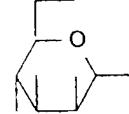
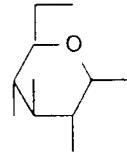
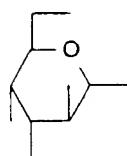
18



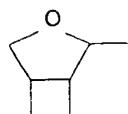
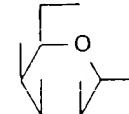
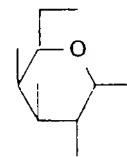
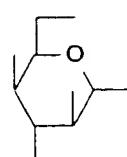
5



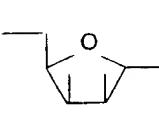
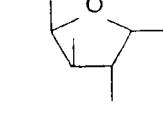
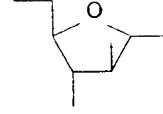
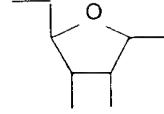
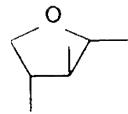
10



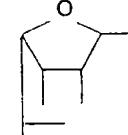
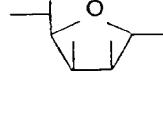
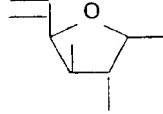
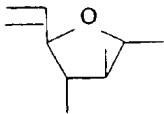
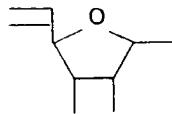
15



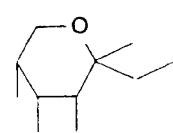
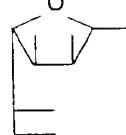
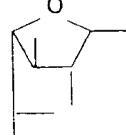
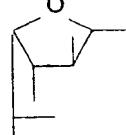
20



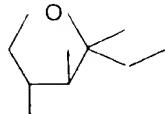
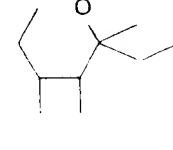
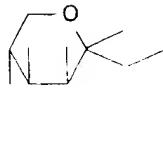
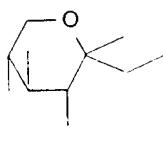
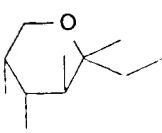
25



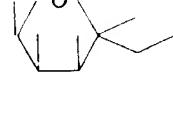
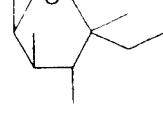
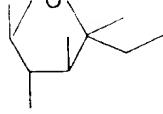
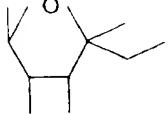
30



35

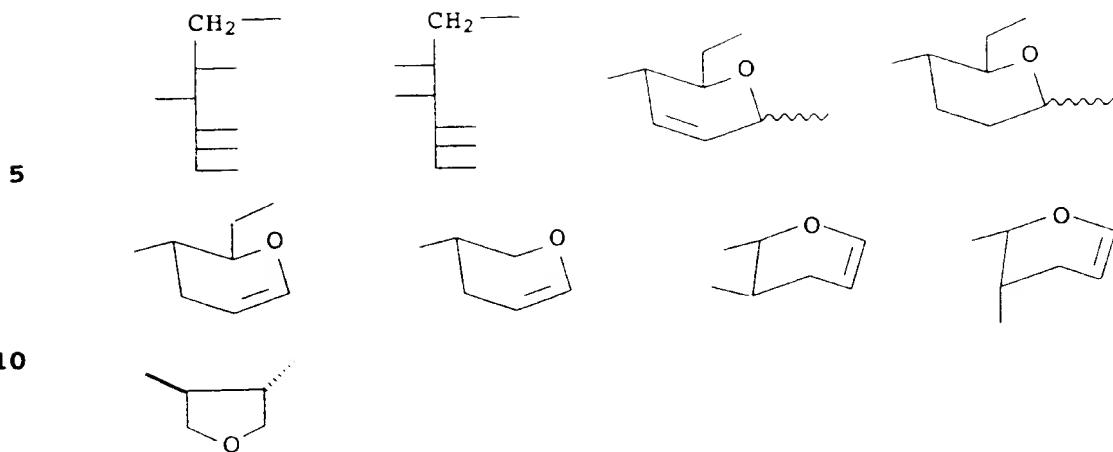


40



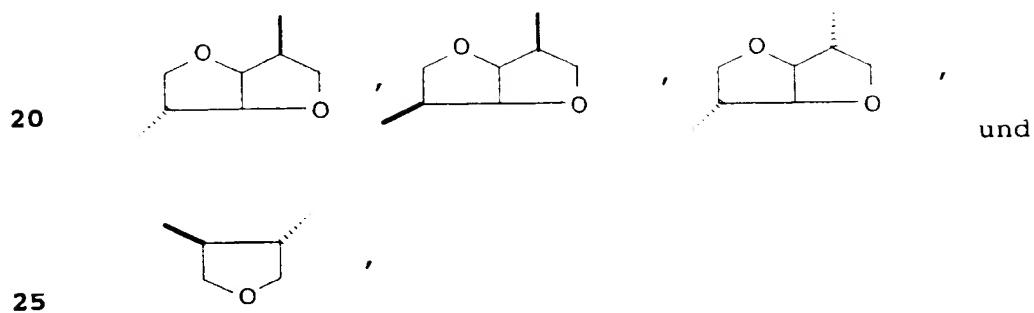
45

19

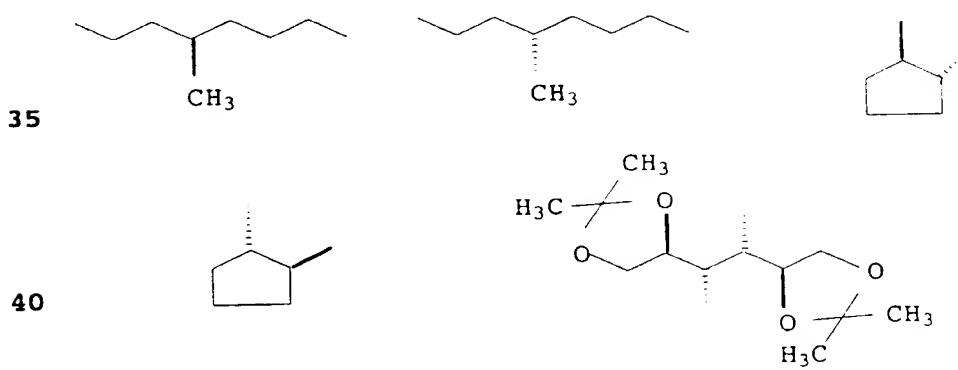


Besonders bevorzugt sind

15



Weiterhin sind auch chirale Gruppen geeignet, die folgende
30 Strukturen aufweisen:

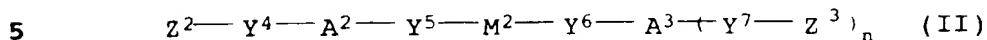


45

n ist bevorzugt 2.

20

Als bevorzugte Monomere der Gruppe b) enthält das cholesterische Gemisch im erfindungsgemäßen Verfahren mindestens ein achirales flüssigkristallines polymerisierbares Monomer der Formel II



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

10 Z^2, Z^3 gleiche oder verschiedene polymerisierbare Gruppen oder Reste, die eine polymerisierbare Gruppe enthalten

n 0 oder 1

15 Y^4, Y^5, Y^6, Y^7 unabhängig voneinander chemische Bindungen, Sauerstoff, Schwefel,
 $\text{---CO---O---}, \text{---O---CO---}, \text{---O---CO---O---},$
 $\text{---CO---N(R)---} \quad \text{oder} \quad \text{---N(R)---CO---},$

20 A^2, A^3 gleiche oder verschiedene Spacer und

25 M^2 eine mesogene Gruppe.

Dabei gelten für die polymerisierbaren Gruppen, die Brückenglieder Y^4 bis Y^7 , die Spacer und die mesogene Gruppe die gleichen Bevorzugungen wie für die entsprechenden Variablen der Formel I.

30 Außerdem enthält das Gemisch der Gruppe b) eine chirale Verbindung. Die chirale Verbindung bewirkt die Verdrillung der achiralen flüssigkristallinen Phase zu einer cholesterischen Phase. Dabei hängt das Ausmaß der Verdrillung von der Verdrillungsfähigkeit des chiralen Dotierstoffs und von seiner Konzentration ab. Damit hängt also die Ganghöhe der Helix und wiederum auch die Interferenzfarbe von der Konzentration des chiralen Dotierstoffs ab. Es kann daher für den Dotierstoff kein allgemeingültiger Konzentrationsbereich angegeben werden. Der Dotierstoff wird in der 35 Menge zugegeben, bei der der gewünschte Farbeffekt entsteht.

Bevorzugte chirale Verbindungen sind solche der Formel Ia

21

in der Z^1 , Y^1 , Y^2 , Y^3 , A^1 , X und n die obengenannten Bedeutung haben und M^a ein zweiwertiger Rest ist, der mindestens ein hetero- oder isocyclisches Ringsystem enthält.

5 Der Molekülteil M^a ähnelt dabei den beschriebenen mesogenen Gruppen, da auf diese Weise eine besonders gute Kompatibilität mit der flüssigkristallinen Verbindung erreicht wird. M^a muß jedoch nicht mesogen sein, da die Verbindung Ia lediglich durch ihre chirale Struktur eine entsprechende Verdrillung der flüssig-
10 kristallinen Phase bewirken soll. Bevorzugte Ringsysteme, die in M^a enthalten sind, sind die oben erwähnten Strukturen T, bevor-
zugte Strukturen M^a solche der oben genannten Formel $(T-Y^8)_s-T$. Weitere Monomere und chirale Verbindungen der Gruppe b) sind in
15 der WO 97/00600 und der ihr zugrundeliegenden DE-A-195 324 08 be-
schrieben, auf die hiermit in vollem Umfang Bezug genommen wird.

Bevorzugte Polymere der Gruppe c) sind cholesterische Cellulose-
derivate, wie sie in der DE-A-197 136 38 beschrieben werden, ins-
besondere cholesterische Mischester von

20 (VI) Hydroxyalkylethern der Cellulose mit
(VII) gesättigten, aliphatischen oder aromatischen Carbonsäuren
und
(VIII) ungesättigten Mono- oder Dicarbonsäuren.

25 Besonders bevorzugt sind Mischester, bei denen die über Etherfunktionen gebundenen Hydroxyalkylreste der Komponente VI geradkettige oder verzweigte C_2-C_{10} -Hydroxyalkylreste, insbesondere Hydroxypropyl- und/oder Hydroxyethylreste umfassen. Die Komponente
30 VI der erfindungsgemäßen Mischester weist vorzugsweise ein Molekulargewicht von etwa 500 bis etwa 1 Million auf. Bevorzugtermaßen sind die Anhydroglukose-Einheiten der Cellulose mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 2 bis 4 mit Hydroxyalkylresten verethert. Die Hydroxyalkylgruppen in der Cellulose können gleich oder verschieden sein. Bis zu 50 % davon können auch durch Alkylgruppen (insbesondere C_1-C_{10} -Alkylgruppen) ersetzt werden. Ein Beispiel hierfür ist die Hydroxypropylmethylcellulose.

40 Als Komponente VII der einsetzbaren Mischester sind geradkettige, aliphatische C_1-C_{10} -Carbonsäuren, insbesondere C_2-C_6 -Carbonsäuren, verzweigte aliphatische C_4-C_{10} -Carbonsäuren, insbesondere

45 oder aromatisch substituierte aliphatische Carbonsäuren, insbesondere Phenylessigsäure sein. Besonders bevorzugt ist die Komponente VII ausgewählt unter Essigsäure, Propionsäure, n-Butters-

säure, Isobuttersäure oder n-Valeriansäure, insbesondere unter Propionsäure, 3-Cl-Propionsäure, n-Buttersäure oder Isobuttersäure.

5 Vorzugsweise ist die Komponente VIII ausgewählt unter ungesättigten C₃-C₁₂-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern einer derartigen Dicarbonsäure, insbesondere α,β-ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren oder Halbestern der Dicarbonsäuren.

10

Die Komponente VIII der einsetzbaren Mischester ist besonders bevorzugt ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure, Vinyllessigsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder Undecensäure, insbesondere unter Acrylsäure oder Methacrylsäure.

15

Vorzugsweise ist die Komponente VI mit einem durchschnittlichen molaren Substitutionsgrad von 1,5 bis 3, insbesondere von 1,6 bis 2,7, besonders bevorzugt von 2,3 bis 2,6 mit der Komponente VII und VIII verestert. Vorzugsweise sind etwa 1 bis 30 %, insbesondere 1 bis 20 % oder 1 bis 10 %, besonders bevorzugt etwa 5 bis 7 % der OH-Gruppen der Komponente VI mit der Komponente VIII verestert.

Das Mengenverhältnis der Komponente VII zu Komponente VIII bestimmt den Farbton des Polymers.

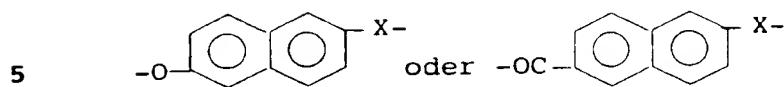
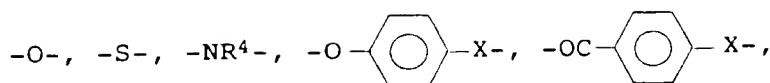
Gut geeignete Polymere der Gruppe c) sind außerdem die in der DE-A-197 17 371 beschriebenen, propargylterminierten, cholesterischen Polyester oder Polycarbonate.

30

Weiterhin sind vernetzbare Oligo- oder Polyorganosiloxane einsetzbar, wie sie z. B. aus der EP-A-0 358 208, der DE-A-195 41 820 oder der DE-A- 196 19 460 bekannt sind.

35 Bevorzugt unter diesen Verbindungen sind Polyester oder Polycarbonate mit wenigstens einer Propargylendgruppe der Formel R³C≡C-CH₂-, worin R³ für H, C₁-C₄-Alkyl, Aryl oder Ar-C₁-C₄-alkyl (z. B. Benzyl oder Phenethyl) steht, die direkt oder über ein Bindeglied an die Polyester oder Polycarbonate gebunden ist. Das 40 Bindeglied ist vorzugsweise ausgewählt unter

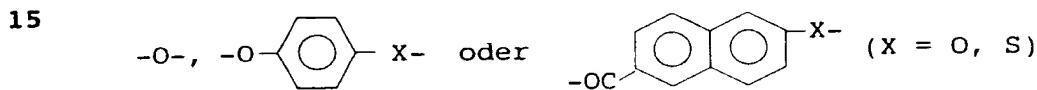
23



(die Propargylgruppe ist an X gebunden),

worin R⁴ für H, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht, X für O, S oder NR²
 10 steht, und R² für H, C₁-C₄-Alkyl oder Phenyl steht.

Vorzugsweise ist in den Polyestern die Propargylenegruppe über

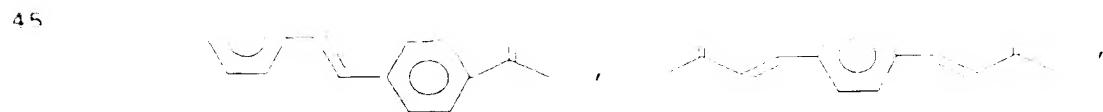
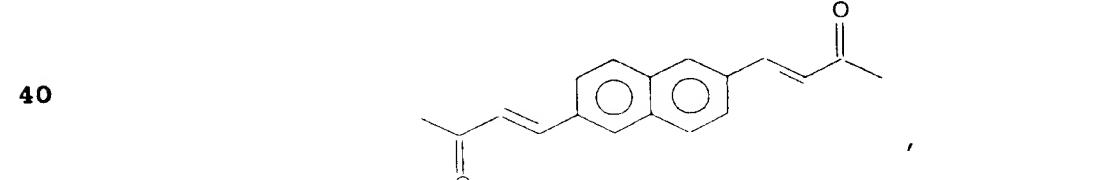
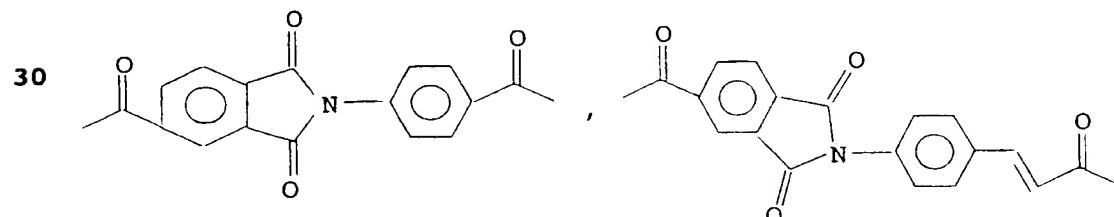


gebunden.

20 Die Polyester enthalten vorzugsweise

(IX) mindestens eine aromatische oder araliphatische Dicarbonsäureeinheit und/oder mindestens eine aromatische oder araliphatische Hydroxycarbonsäureeinheit und
 25 (X) mindestens eine Dioleinheit.

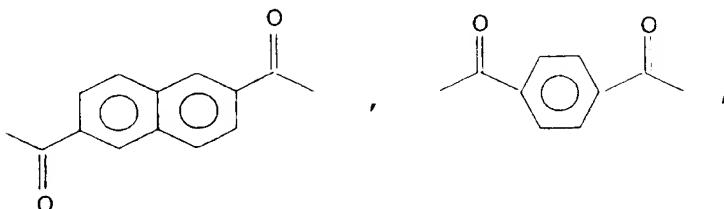
Bevorzugte Dicarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



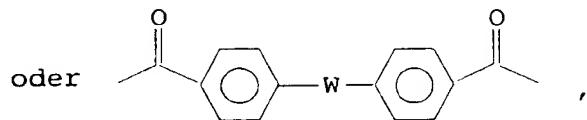
24

insbesondere solche der Formel

5



10



wobei jede der Phenylgruppen bzw. die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, wobei in den obigen Formeln

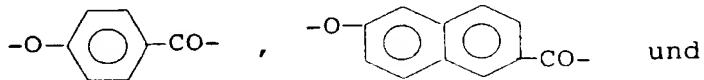
W für NR, S, O, (CH₂)_pO(CH₂)_q, (CH₂)_m oder eine Einfachbindung steht,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

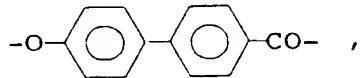
m eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet, und

p und q unabhängig voneinander für ganze Zahlen von 0 bis 10 stehen.

25 Bevorzugte Hydroxycarbonsäureeinheiten sind solche der Formel



30



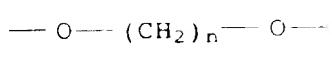
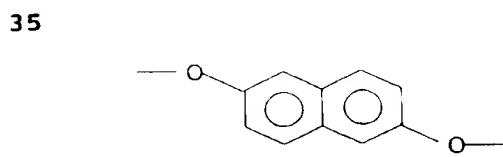
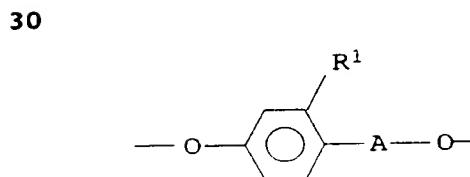
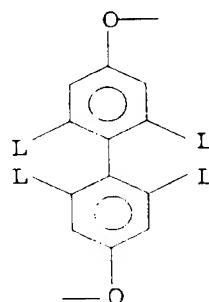
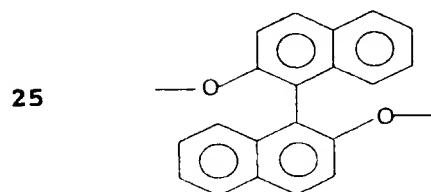
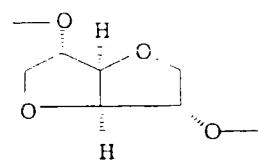
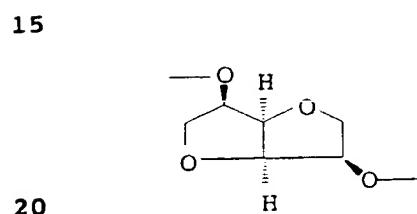
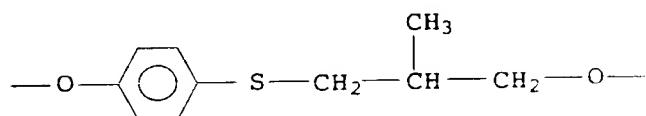
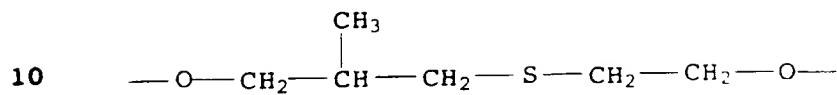
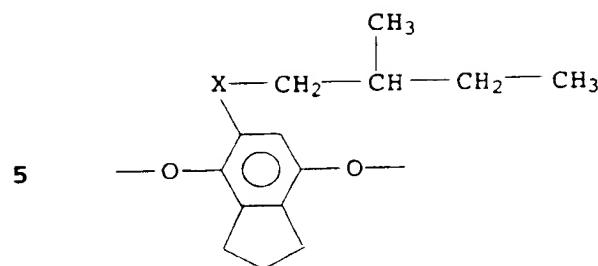
wobei jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl.

Bevorzugte Dioleinheiten sind solche der Formel

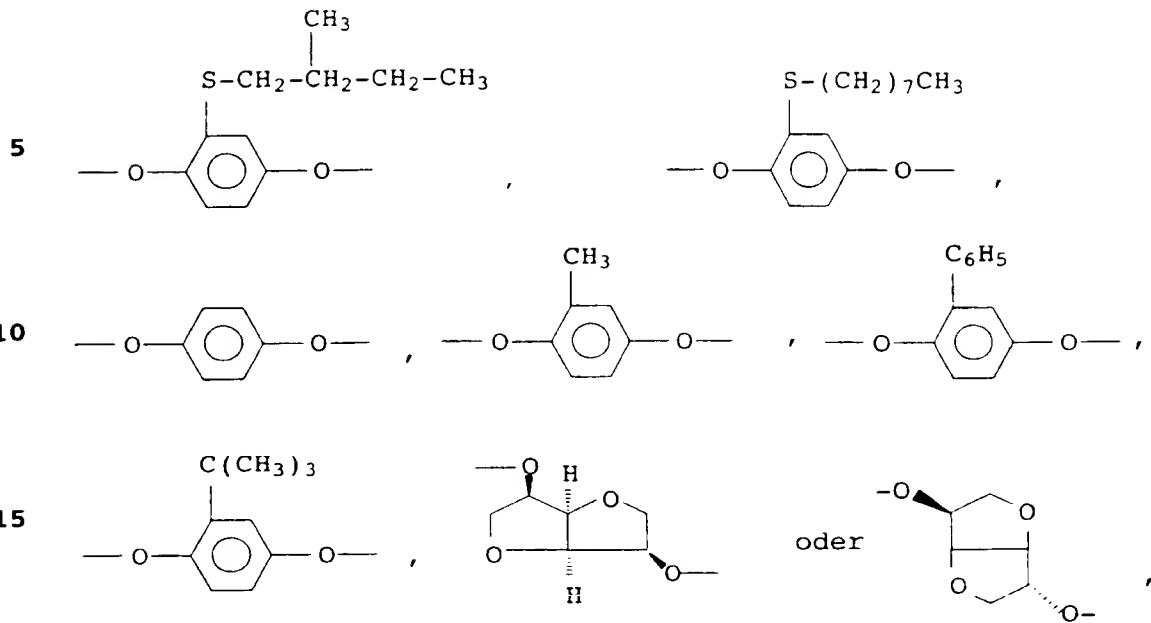
40



45



40
insbesondere solche der Formel

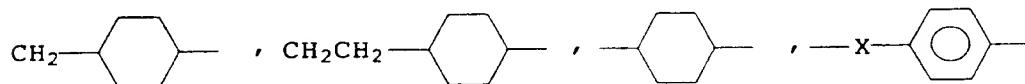


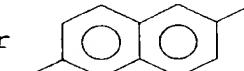
20 wobei in den obigen Formeln

L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,

X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

25 A eine Einfachbindung, (CH₂)_n, O(CH₂)_n, S(CH₂)_n, NR(CH₂)_n,



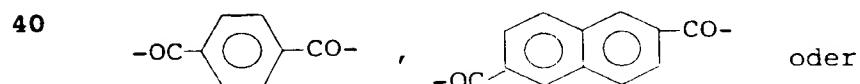
30 oder  bedeutet,

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet,

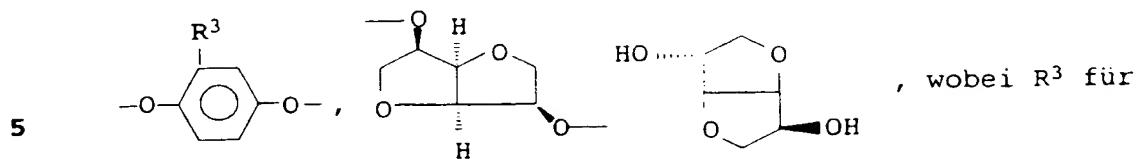
35 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Bevorzugt sind Polyester, die mindestens eine Dicarbonsäureeinheit der Formel

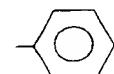
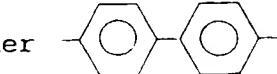


und mindestens eine Dioleinheit der Formel



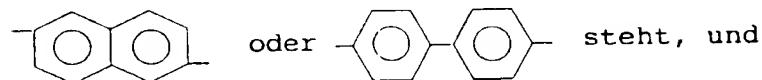
H, Halogen, C₁-C₄-Alkyl, insbesondere CH₃ oder C(CH₃)₃, oder Phenyl steht, enthalten.

10 Weitere bevorzugte Verbindungen sind Diester der Formel P-Y-B-CO-O-A-O-CO-B-Y-P, worin P für eine Propargylenlendgruppe der oben definierten Formel steht, Y für O, S oder NR² (R² = C₁-C₄-Alkyl) steht, B für

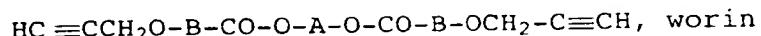
15  ,  oder  steht, wobei

jede Phenylgruppe oder die Naphthylgruppe 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen kann, die unabhängig voneinander ausgewählt sind unter C₁-C₄-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, Halogen oder Phenyl, und A (zusammen mit den benachbarten Sauerstoffatomen) für eine der oben genannten Dioleinheiten steht.

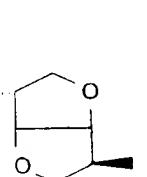
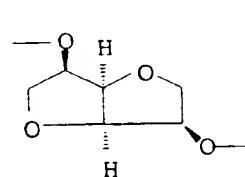
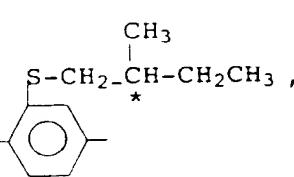
25 Besonders bevorzugte Diester sind solche der oben genannten Formel, in der B für

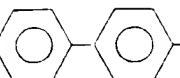


30 insbesondere Diester der Formel



35 (XI) B für  und

40 A für  ,  ,  *

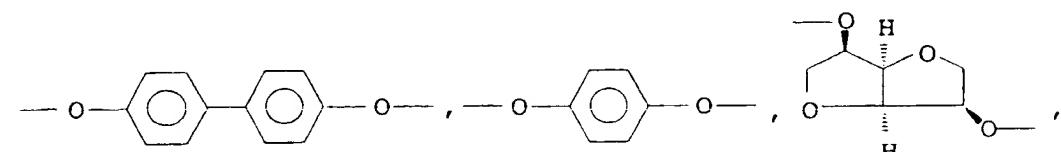
(XII) B für  steht, und

A die unter XI genannten Bedeutungen besitzt.

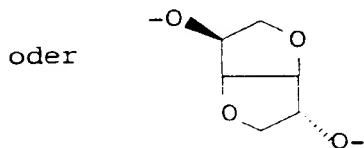
5

Weitere bevorzugte Verbindungen sind Polycarbonate, die mindestens eine Dioleinheit der oben genannten Formeln,

10 insbesondere der Formeln



15

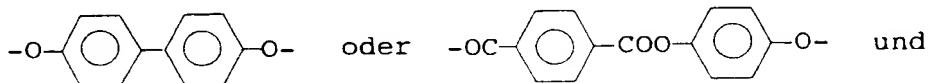


20

eingebaut enthalten.

Bevorzugte Polycarbonate sind dabei solche, die als Dioleinheiten mindestens eine mesogene Einheit der Formel

25



mindestens eine chirale Einheit der Formel

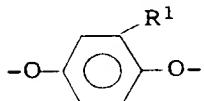
30



35

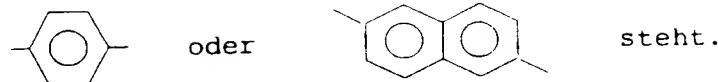
und gegebenenfalls eine nicht-chirale Einheit der Formel

40

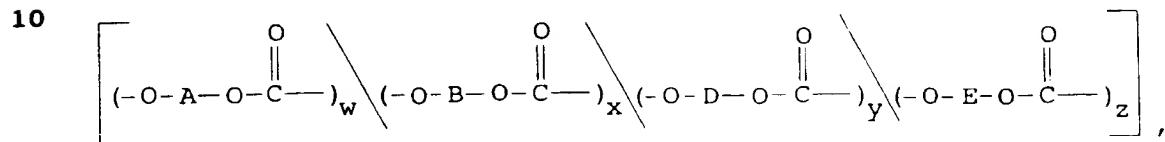


45

Besonders bevorzugte Polycarbonate sind solche mit Propargylengruppen der Formel $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{O}-\text{R}^5-\text{CO}$, worin R^5 für



5 Als Polymere der Gruppe c) sind außerdem cholesterische Polycarbonate, die auch an nicht-terminaler Position photoreaktive Gruppen enthalten, geeignet. Solche Polycarbonate werden in der DE-A-196 31 658 beschrieben. Sie entsprechen vorzugsweise der Formel XIII

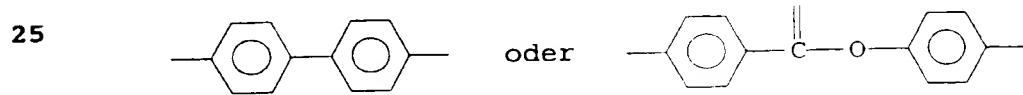


15 (XIII)

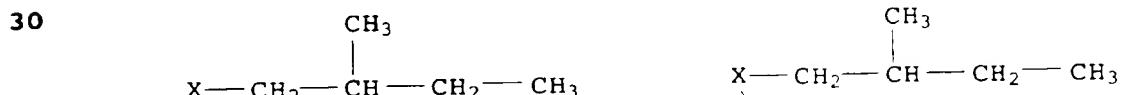
wobei das Molverhältnis $w/x/y/z$ etwa 1 bis 20/etwa 1 bis 5/etwa 0 bis 10/etwa 0 bis 10 beträgt. Besonders bevorzugt ist ein Molverhältnis $w/x/y/z$ von etwa 1 bis 5/etwa 1 bis 2/etwa 0 bis 5/etwa 0 bis 5.

In der Formel XIII steht

A für eine mesogene Gruppe der Formel



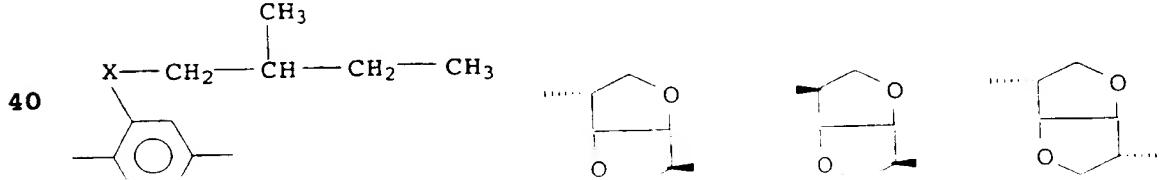
B für eine chirale Gruppe der Formel



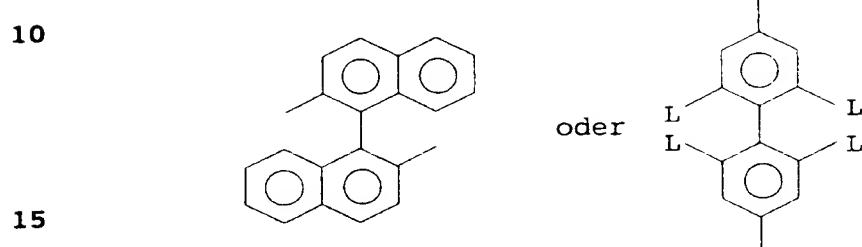
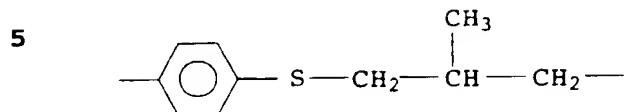
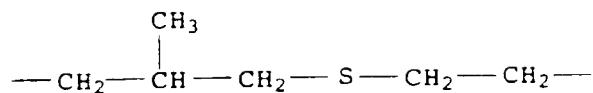
35



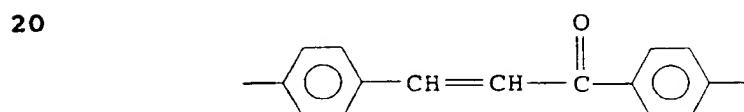
40



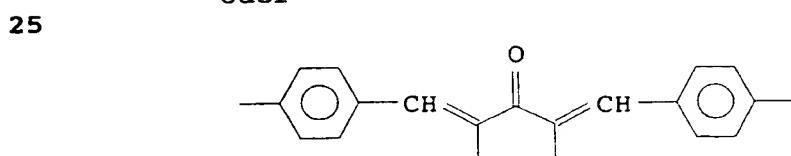
45



D für eine photoreaktive Gruppe der Formel



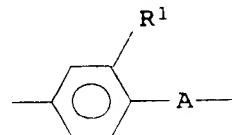
oder



30

und

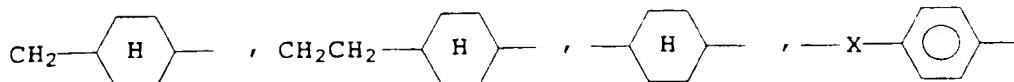
E für eine weitere, nicht-chirale Gruppe der Formel



wobei in den obigen Formeln

40 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR steht,
X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

31



5 oder bedeutet,

R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und
10 n eine ganze Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

Wenn R¹ für Alkyl, Halogen und A für eine Einfachbindung stehen
oder wenn R¹ für H oder Alkyl und A für

15 $-\text{X}-\text{C}_6\text{H}_4-$, $-\text{O}(\text{CH}_2)_n-$, $-\text{S}(\text{CH}_2)_n-$ oder $-\text{NR}(\text{CH}_2)_n-$

steht, handelt es sich um löslichkeitsverbessernde Gruppen. Beispiele hierfür sind

20 oder .

25 Isosorbid, Isomannid und/oder Isoidid ist die bevorzugte chirale Komponente.

Der Anteil der chiralen Diolstruktureinheiten liegt bevorzugt im Bereich von 1 bis 80 mol-% des Gesamtgehaltes an Diolstruktureinheiten, besonders bevorzugt 2 bis 20 mol-%, je nach gewünschtem 30 Interferenzfarbton.

Geeignete Polymere der Gruppe e) sind chiral nematische Polyester mit flexiblen Ketten, die Isosorbid-, Isomannid- und/oder Isoidideinheiten, vorzugsweise Isosorbideinheiten, umfassen und zur 35 Flexibilisierung der Ketten mindestens eine Einheit enthalten, die ausgewählt ist unter (und abgeleitet von)

- (a) aliphatischen Dicarbonsäuren,
- 40 (b) aromatischen Dicarbonsäuren mit flexiblem Spacer,
- (c) α,ω -Alkanoiden,
- (d) Diphenolen mit flexiblem Spacer und

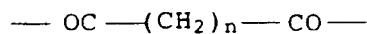
45 cyclierten Isosorbid.

32

wie sie in der DE-A-197 04 506 beschrieben werden.

Die Polyester sind nicht kristallin und bilden stabile Grandjean-Texturen aus, die sich beim Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur einfrieren lassen. Die Glasübergangstemperaturen der Polyester wiederum liegen trotz der Flexibilisierung oberhalb von 80 °C, vorzugsweise oberhalb von 90 °C, insbesondere oberhalb von 100 °C.

10 Die einsetzbaren Polyester enthalten als Einheiten (a) vorzugsweise solche der Formel

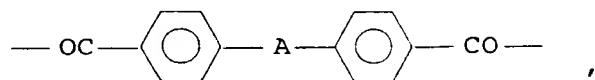


15

wobei n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12 steht und besonders bevorzugt Adipinsäure;

als Einheiten (b) vorzugsweise solche der Formel

20



25 wobei

A für $(\text{CH}_2)_n$, $\text{O}(\text{CH}_2)_n\text{O}$ oder $(\text{CH}_2)_o\text{---O---}(\text{CH}_2)_p$ steht,

30 n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12, besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis 7 stehen;

35 als Einheiten (c) vorzugsweise solche der Formel

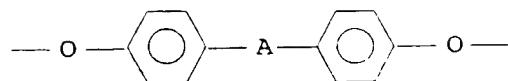


40 wobei

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12,

45

als Einheiten (d) vorzugsweise solche der Formel



5

wobei

A für $(CH_2)_n$, $O(CH_2)_nO$ oder $(CH_2)_o-O-(CH_2)_p$ steht,

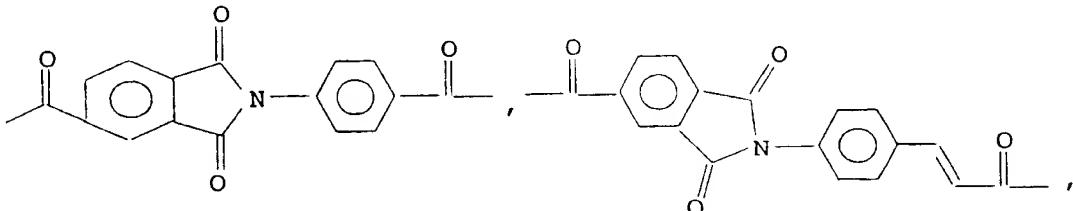
10

n für eine Zahl im Bereich von 3 bis 15, insbesondere 4 bis 12,
besonders bevorzugt 4 bis 10 steht und

15

o und p unabhängig voneinander für eine Zahl im Bereich von 1 bis
7 stehen.Die einsetzbaren Polyester enthalten außerdem als nicht flexible
Säurekomponente vorzugsweise Dicarbonsäureeinheiten der Formel

20



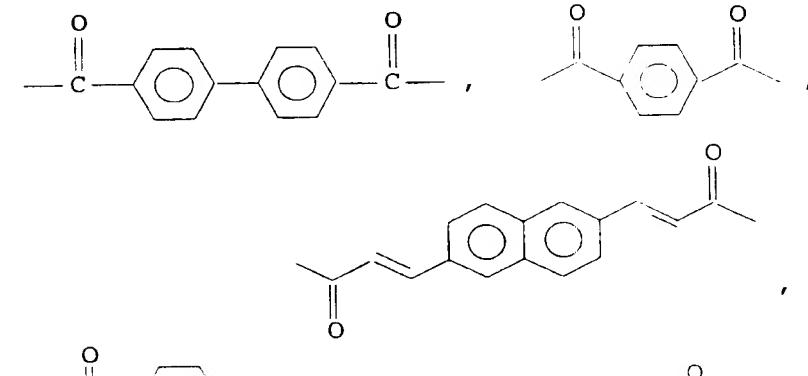
25

30



35

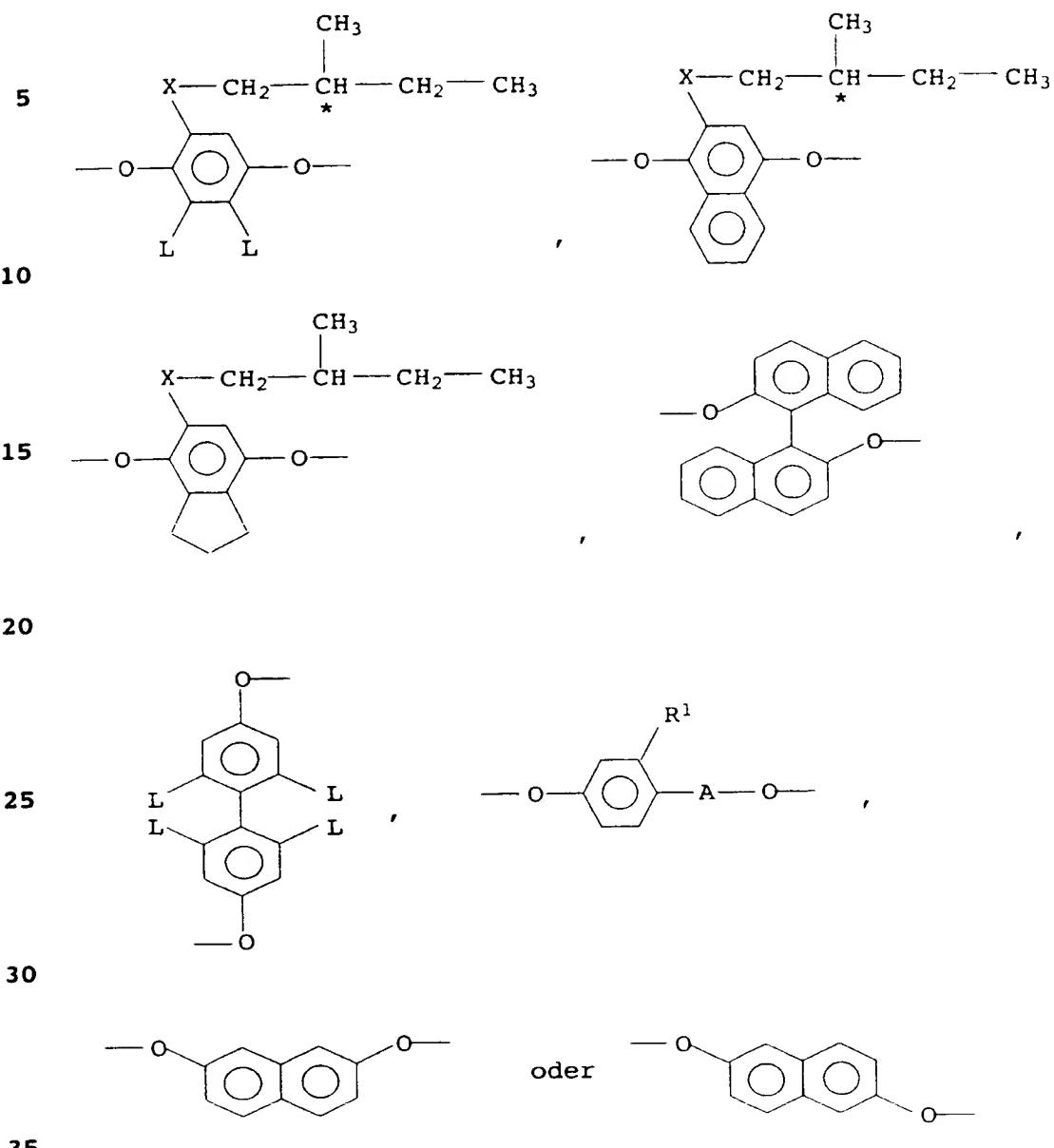
40



45

34

und als nicht flexible Alkoholkomponente Dioleinheiten der Formel

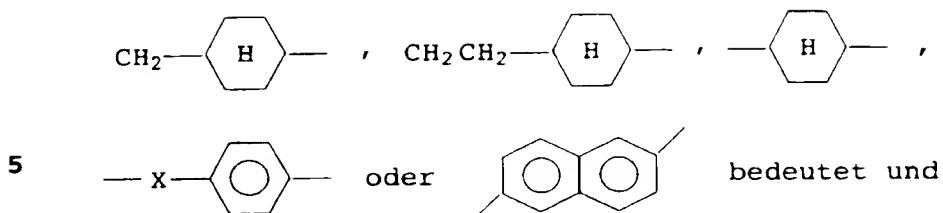


wobei in den obigen Formeln

40 L für Alkyl, Alkoxy, Halogen, COOR, OCOR, CONHR oder NHCOR
steht,

X für S, O, N, CH₂ oder eine Einfachbindung steht,

35

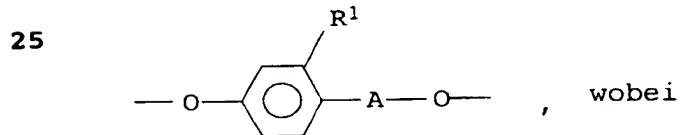
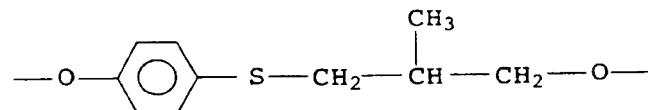
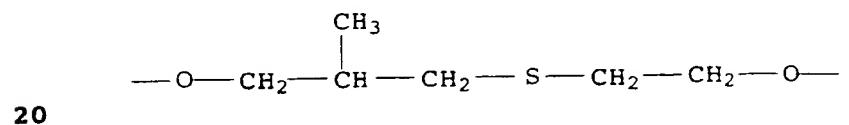


wobei

10 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet und

R Alkyl oder Wasserstoff bedeutet.

Gegebenenfalls enthalten die einsetzbaren Polyester zusätzliche
 15 flexible Dioleinheiten der Formel

30 R¹ Wasserstoff, Halogen, Alkyl oder Phenyl bedeutet,A (CH₂)_n, O(CH₂)_n, S(CH₂)_n oder NR(CH₂)_n bedeutet und

n eine Zahl von 1 bis 15 bedeutet.

35

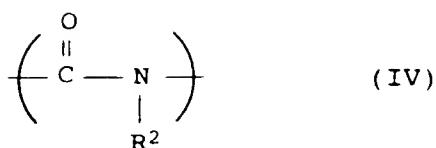
Bevorzugte Polymere der Gruppe d) sind beispielsweise vernetzbare, cholesterische Copolyisocyanate, wie sie in der US-A-08 834 745 beschrieben werden. Solche Copolyisocyanate weisen wiederkehrende Einheiten der Formeln

40



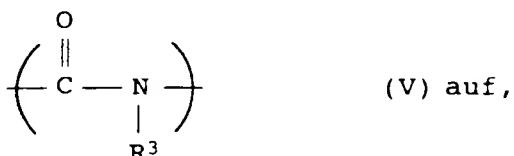
45

5



und gegebenenfalls der Formel

10



worin

15

R^1 für einen chiralen aliphatischen oder aromatischen Rest steht,

20

R^2 für einen vernetzbaren Rest steht und

R^3 für einen achiralen Rest steht.

Soweit nicht anders angegeben, ist hier unter "Alkyl" (auch in Bedeutungen wie Alkoxy, Dialkyl, Alkylthio etc.) ein verzweigtes und unverzweigtes $\text{C}_1\text{-C}_{12}\text{-Alkyl}$, vorzugsweise $\text{C}_3\text{-C}_{12}\text{-}$, besonders bevorzugt $\text{C}_4\text{-C}_{10}\text{-}$, insbesondere $\text{C}_6\text{-C}_{10}\text{-Alkyl}$ zu verstehen.

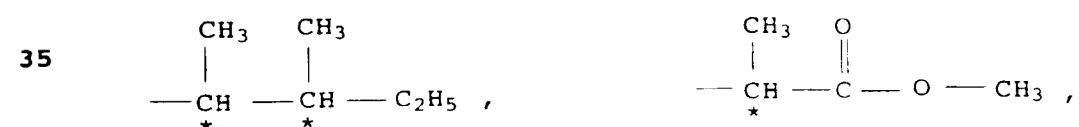
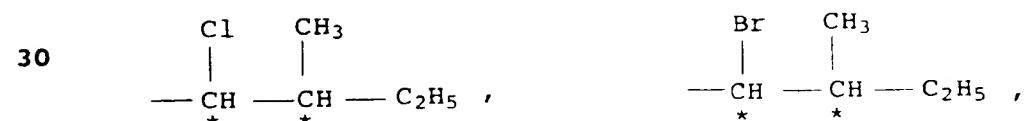
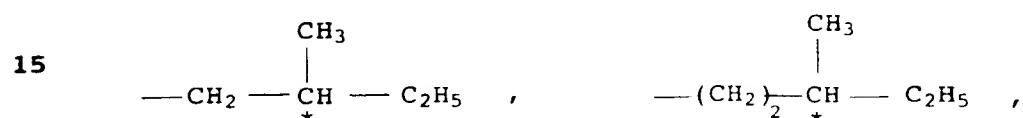
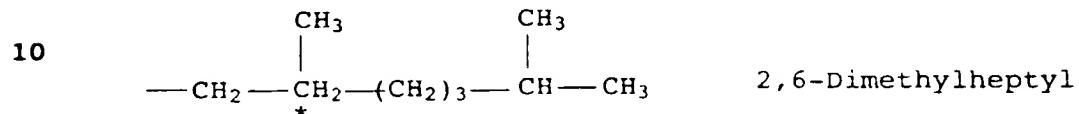
Vorzugsweise ist R^1 ausgewählt unter (chiralen) verzweigten oder unverzweigten Alkyl-, Alkoxyalkyl-, Alkylthioalkyl-, Cycloalkyl-, 30 Alkylphenyl- oder $\text{C}_3\text{-C}_9\text{-Epoxyalkylresten}$ oder Resten von Estern von $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Fettsäuren}$ mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkanolen}$ oder $\text{C}_3\text{-C}_9\text{-Dialkylketonen}$. Der Esterrest kann sowohl über den Fettsäureanteil als auch über den Alkanolrest an das N-Atom gebunden sein. Der Rest R^1 kann 1, 2 oder 3 Substituenten aufweisen, die gleich oder verschieden und 35 ausgewählt sind unter Alkoxygruppen, Di- $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-alkylaminogruppen}$, CN, Halogenatomen oder $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-Alkylthiogruppen}$.

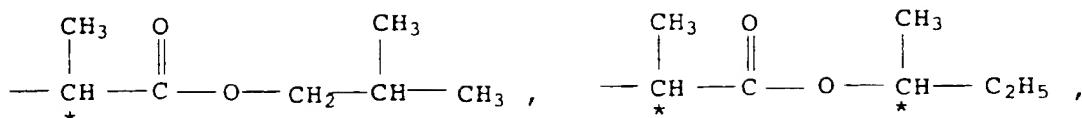
Vorzugsweise ist R^1 ausgewählt unter Alkyl, Alkoxyalkyl, Resten von Estern von $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Fettsäuren}$ mit $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkanolen}$, $\text{C}_3\text{-C}_9\text{-Dialkyl}-$ 40 ketonen und epoxidierten $\text{C}_3\text{-C}_9\text{-Epoxyalkylresten}$, wobei R^1 durch 1 oder 2 Reste substituiert sein kann, die gleich oder verschieden und ausgewählt sind unter Alkoxy, Halogen, CN oder CF_3 . Bevorzugte

45 CH₃; für Ester vom Fettsäuren mit Alkanolen mit 1 Rest:

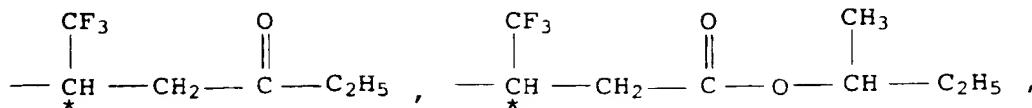
xygruppen, Halogenatomen, CN oder CF_3 und für $\text{C}_3\text{-C}_9$ -Dialkylketone unter Alkoxygruppen, Halogenatomen oder CN.

Insbesondere weist die Hauptkette des Restes R^1 eine Länge von 3 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Besonders bevorzugt sind Reste R^1 , die ausgewählt sind unter





5



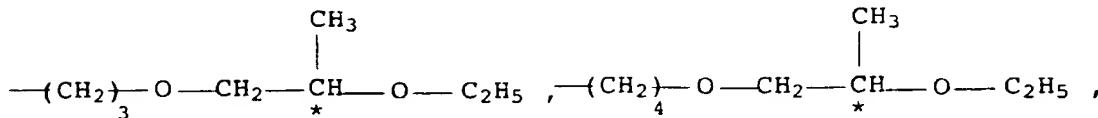
10



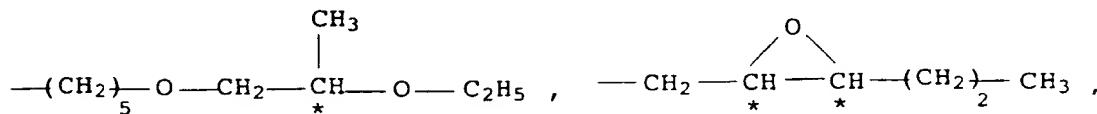
15



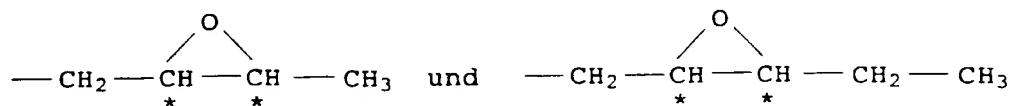
20



25



30



35

Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente III der einsetzbaren Copolyisocyanate von 2,6-Dimethylheptylisocyanat abgeleitet.

Der Rest R² der einsetzbaren Copolyisocyanate ist vorzugsweise 40 ausgewählt unter C₃-C₁₁-Alkenylresten, C₄-C₁₁-Vinyletherresten (= Vinyl-C₂-C₉-Alkylethern), ethylenisch ungesättigten C₃-C₁₁-Carbonsäureresten und Estern von ethylenisch ungesättigten C₃-C₆-Mo-

45 ist der Rest ausgewählt unter Metnylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butyl-

methacrylat, Isobutylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, insbesondere unter Ethylacrylat oder Ethylmethacrylat.

Der Rest R³ besitzt vorzugsweise die gleichen Bedeutungen wie der Rest R¹. Er ist aber achiral, d. h. er weist kein Chiralitätszentrum auf oder liegt als racemisches Gemisch vor.

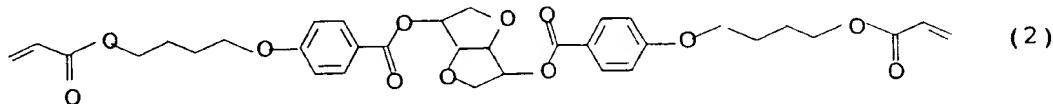
Besonders bevorzugt weist die Hauptkette des Restes R³ eine Länge von 4 bis 12, insbesondere 6 bis 10, vorzugsweise 6 bis 8 Gliedern (C-, O- und/oder S-Atome) auf. Ganz besonders bevorzugt ist die Komponente V der erfundungsgemäßen Copolyisocyanate von n-Heptylisocyanat, n-Heptylisocyanat oder n-Octylisocyanat abgeleitet.

Die Komponenten III, IV und V sind vorzugsweise im Molmengenverhältnis III:IV:V von etwa 1 bis 20 : 1 bis 20 : 50 bis 98, insbesondere etwa 5 bis 15 : 5 bis 15 : 65 bis 90, besonders bevorzugtermaßen etwa 15:10:75 vorhanden.

Die Einheiten III, IV und V können in den einsetzbaren Copolyisocyanaten statistisch verteilt sein.

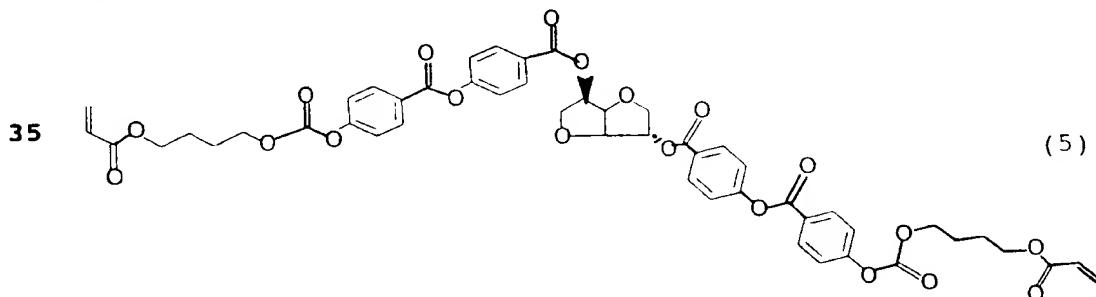
Erfundungsgemäß ganz besonders bevorzugt enthalten A¹ und A² chirale Verbindungen und nematische Monomere gemäß Gruppe b), insbesondere chirale Verbindungen der Formel 2:

25



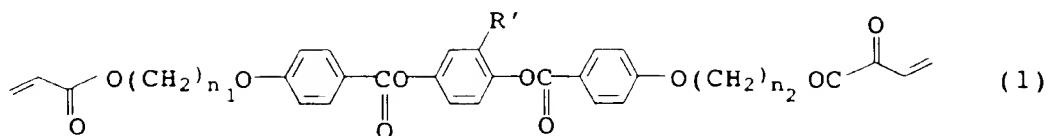
30

oder der Formel 5:

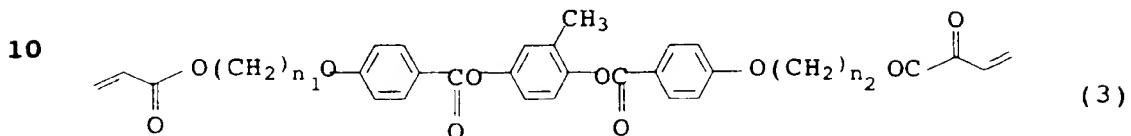


40

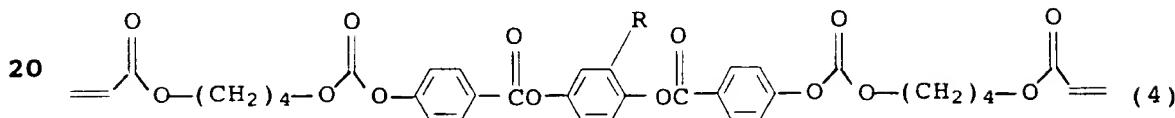
45

40

oder bevorzugt der Formel 3:

**15**

oder besonders bevorzugt der Formel 4:

**25**

in gehärtetem Zustand, wobei in den Formeln 1 und 3 n_1 und n_2 unabhängig voneinander für 4 oder 6 stehen, R' in Formel 1 für H oder Cl steht und die Monomeren der Formel 1 oder 3 vorzugsweise als Gemische von Verbindungen mit $n_1/n_2 = 4/4$, $4/6$, $6/4$ oder $6/6$ eingesetzt werden, und R in Formel 4 für H, Cl oder CH₃ steht. Erfindungsgemäß können jedoch auch andere cholesterische Gemische, beispielsweise die in der EP-A-686 674 offenbarten Gemische, in gehärtetem Zustand in A¹ und A² enthalten sein.

35 Die cholesterischen Gemische bzw. die Absorptionspigment enthaltenden Formulierungen können mit jedem geeigneten Verdünnungsmittel vor dem Aufbringen auf den Träger verdünnt werden.

In dem erfindungsgemäßen Verfahren einsetzbare Verdünnungsmittel **40** sind für die Verbindungen der Gruppen a) oder b) lineare oder verzweigte Ester, besonders Essigsäureester, cyclische Ether und Ester. Alkohole, Lactone, aliphatische und aromatische Kohlenwas-

45 sere Tetrahydrofuran (THF), Dioxan und Methylmethyleketon (MEK).

Geeignete Verdünnungsmittel für die Polymere der Gruppe c) sind beispielsweise Ether und cyclische Ether wie Tetrahydrofuran oder Dioxan, chlorierte Kohlenwasserstoffe, wie Dichlormethan, 1,1,2,2-Tetrachlorethan, 1-Chlornaphthalin, Chlorbenzol oder 5 1,2-Dichlorbenzol. Diese Verdünnungsmittel sind besonders für Polyester und Polycarbonate geeignet. Geeignete Verdünnungsmittel für Cellulosederivate sind beispielsweise Ether, wie Dioxan, oder Ketone, wie Aceton. Werden Copolyisocyanate als Polymere der Gruppe d) eingesetzt, ist es sinnvoll, polymerisierbare Verdün-10 nungsmittel, wie in der US-A-08 834 745 beschrieben, zu verwenden. Solche polymerisierbaren Verdünnungsmittel sind beispielsweise

- Ester α,β -ungesättigter Mono- oder Dicarbonsäuren, insbesondere C₃-C₆-Mono- oder Dicarbonsäuren, mit C₁-C₁₂-Alkanolen, 15 C₂-C₁₂-Alkandiolen oder deren C₁-C₆-Alkylether und Phenylether, beispielsweise Acrylate und Methacrylate, Hydroxyethyl- oder Hydroxypropylacrylat oder -methacrylat sowie 2-Ethoxyethylacrylat oder -methacrylat;
- Vinyl-C₁-C₁₂-alkylether, wie Vinylethyl-, Vinylhexyl- oder Vinyloctylether;
- Vinylester von C₁-C₁₂-Carbonsäuren, wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyllaurat;
- C₃-C₉-Epoxide, wie 1,2-Butylenoxid, Styroloxid;
- N-Vinylpyrrolidon, N-Vinylcaprolactam, N-Vinylformamid;
- vinylaromatische Verbindungen, wie Styrol, α -Methylstyrol, Chlorstyrol, und
- Verbindungen mit zwei oder mehreren vernetzbaren Gruppen, wie 35 Diester von Diolen (einschließlich Polyethylenglykole) mit Acryl- oder Methacrylsäure oder Divinylbenzol.

Beispiele für bevorzugte polymerisierbare Verdünnungsmittel sind 2-Ethoxyethylacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykoldimethacrylat, Triethylenglykoldimethacrylat, Diethylenglykolmonomethyletheracrylat, Phenoxyethylacrylat und Tetraethylenglykoldimethacrylat. Ein besonders

45 Auch die Gemische der Gruppen a), b) oder c) können verwendet werden. Mengen polymerisierbare Verdünnungsmittel zusätzlich zu dem inneren Verdünnungsmittel enthalten. Bevorzugte, a), b) oder c) zu-

setzbare, polymerisierbare Lösungsmittel sind Acrylate, insbesondere höherfunktionelle Acrylate wie Bis-, Tris- oder Tetraacrylate, besonders bevorzugt hochsiedende Oligoacrylate. Die bevorzugte Zusatzmenge liegt bei etwa 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Gemischs.

Gegebenenfalls kann auch Wasser dem Verdünnungsmittel zugesetzt sein oder sogar als alleiniges Verdünnungsmittel eingesetzt werden.

10

Das cholesterische Gemisch kann für die photochemische Polymerisation handelsübliche Photoinitiatoren enthalten. Für eine Härtung durch Elektronenstrahlen sind solche nicht notwendig. Geeignete Photoinitiatoren sind beispielsweise Isobutyl-benzoinether, 15 2,4,6-Trimethylbenzoyldiphenylphosphinoxid, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2-Benzyl-2-dimethylamino-1-(4-morpholinophenyl)-furan-1-on, Mischungen von Benzophenon und 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, perfluorierte Diphenyltitanocene, 2-Methyl-1-(4-[methylthio] phenyl)-2-(4-morpholinyl)-1-propanon, 2-Hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-on, 4-(2-Hydroxyethoxy)phenyl-2-hydroxy-2-propylketon, 20 2,2-Diethoxyacetophenon, 4-Benzoyl-4'-methyldiphenyl-sulfid, Ethyl-4-(dimethylamino)benzoat, Mischungen von 2-Isopropylthioxanthon und 4-Isopropyl-thioxanthon, 2-(Dimethylamino)ethylbenzoat, d,l-Campherchinon, Ethyl-d,l-campherchinon, Mischungen von Benzophenon und 4-Methylbenzophenon, Benzophenon, 4,4'-Bisdimethylamin-benzophenon, (η^5 -Cyclopentadienyl) (η^6 -isopropyl-phenyl)-eisen(II)-hexafluorophosphat, Triphenylsulfonium-hexafluorophosphat oder Mischungen von Triphenylsulfoniumsalzen, so 25 wie Butandioldiacrylat, Dipropylenglykoldiacrylat, Hexandioldiacrylat, 4-(1,1-Dimethylethyl)cyclohexylacrylat, Trimethylolpropatriacrylat und Tripropylenglykoldiacrylat.

Die Brillanz der cholesterischen Schichten A¹ und A² kann durch 35 Zugabe geringer Mengen geeigneter Verlaufsmittel gesteigert werden. Einsetzbar sind etwa 0,005 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,5 Gew.-%, bezogen auf die Menge an eingesetztem Cholester. Geeignete Verlaufsmittel sind beispielsweise Glykole, Siliconöle und insbesondere Acrylatpolymere, wie die unter der Bezeichnung 40 Byk 361 bzw. Byk 358 der Firma Byk-Chemie erhältlichen Acrylatcopolymeren und die unter der Bezeichnung Tego flow ZFS 460 der Fa. Tego erhältlichen modifizierten silikonfreien Acrylatpolymere.

45 Schutz vor UV- und Wettereinflusse. Hierfür eignen sich zum Beispiel Derivate des 2,4-Dihydroxybenzophenons, Derivate des 2-Cyan-3,3-diphenylacrylates, Derivate des 2,2',4,4'-Tetrahydro-

xybenzophenons, Derivate des Orthohydroxyphenylbenztriazols, Salicylsäureester, Orthohydroxyphenyl-S-triazine oder sterisch gehinderte Amine. Diese Stoffe können allein oder vorzugsweise in Form von Gemischen eingesetzt werden.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Pigments, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man die Schichten A¹, B und A² gleichzeitig oder zeitlich versetzt übereinander auf einen Träger 10 aufbringt, gleichzeitig oder zeitlich versetzt thermisch, durch UV-Strahlen, Elektronenstrahlen oder durch schnelles Abkühlen unter die Glasübergangstemperatur härtet, die ausgehärteten Schichten vom Träger entfernt und anschließend zu Pigmenten zerkleinert.

15

Das Aufbringen der Schichten A¹, B und A² auf den Träger kann mittels üblicher Verfahren erfolgen, beispielsweise ausgewählt unter Luft-Rakelbeschichtung, Rakelbeschichtung, Luftpinselbeschichtung, Quetschbeschichtung, Imprägnierbeschichtung, Umkehrwalzen- 20 beschichtung, Transferwalzenbeschichtung, Gravurbeschichtung, "kiss coating", Gießbeschichtung, Spraybeschichtung, Spinnbeschichtung oder Druckverfahren, wie Hoch-, Tief-, Flexo-, Offset- oder Siebdruck. Vorzugsweise bringt man die Schichten A¹, B und A² mittels Gießbeschichtung oder Offset-Druck auf den Träger auf.

25

Der Träger ist vorzugsweise beweglich, besonders bevorzugt beweglich und bandförmig.

Als Schichtträger dienen vorzugsweise bekannte Filme aus Poly- 30 estern, wie Polyethylenterephthalat oder Polyethylennaphtalat sowie Polyolefinen, Cellulosetriacetat, Polycarbonaten, Polyamiden, Polyimiden, Polyamidoimiden, Polysulfonen, Aramiden oder aromatischen Polyamiden. Die Dicke der Schichtträger beträgt vorzugsweise etwa 5 bis 100 µm, insbesondere etwa 10 bis 20 µm. Der 35 Schichtträger kann vorher einer Koronaentladungsbehandlung, einer Plasmabehandlung, einer leichten Adhäsionsbehandlung, einer Wärmebehandlung, einer Staubentfernungsbehandlung oder ähnlichem unterworfen werden. Der Schichtträger weist vorzugsweise eine mittlere Mittellinien-Oberflächenrauhigkeit von 0,03 µm oder weniger, 40 insbesondere von 0,02 µm oder weniger, besonders bevorzugt von 0,01 µm oder weniger auf. Außerdem ist es erwünscht, dass der Träger nicht nur eine derart geringe mittlere Mittellinien-Oberflä-

45 Oberfläche des Trägers kann durch Fullstotter, die dem Schichtträger bei dessen Herstellung zugesetzt werden, variiert werden.

Beispiele für geeignete Füllstoffe sind Oxide und Carbonate von Ca, Si und Ti sowie organische feine Pulver von Acrylsubstanzen.

Der Träger kann auch eine metallisierte Folie oder ein vorzugsweise poliertes Metallband sein.

Die Schichten A¹, B und A² können niedrig- oder hochviskos, vorzugsweise jedoch niedrigviskos auf den Träger aufgebracht werden. Zu diesem Zweck können die cholesterischen Gemische bzw. die Ab-
10 sorptionspigment enthaltenden Formulierungen unverdünnt oder niedrigverdünnt bei erhöhter Temperatur oder hochverdünnt bei niedriger Temperatur auf den Träger aufgebracht werden. Es ist besonders bevorzugt, die drei Schichten A¹, B und A² in einem Auftragungsvorgang nass-in-nass auf den Träger aufzubringen, gegebenfalls gemeinsam zu trocknen und danach gemeinsam zu härten.
15

Für den gleichzeitigen Auftrag nass-in-nass der genannten Schichten ist es besonders bevorzugt, wenn die Schicht B Absorptionspigmente in einer Matrix aus dem gleichen cholesterischen Gemisch
20 eingebunden enthält, das auch in den Schichten A¹ und A² enthalten ist. Hierdurch werden möglicherweise störende Schichtgrenzen zwischen A¹, B und A² vermieden, so dass ein homogenes System erhalten wird, das im mittleren Bereich homogen verteilte Pigmente enthält.

25

Für das gleichzeitige Auftragen der genannten Schichten sind Gießverfahren besonders geeignet, insbesondere Messer- bzw. Rakelgießverfahren, Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren sowie das Kaskadengießverfahren.

30

Beim Messer- bzw. Rakelgießverfahren erfolgt das Auftragen der Flüssigkeit auf einen Träger durch einen Schlitz eines Gießerblocks, wobei die Schichtdicke über einen definierten Rakelspalt zwischen einer Walze, über die der Träger geführt wird und der
35 Gießerkante eingestellt werden kann. Zum Auftragen der untersten (ersten) Schicht wird der erste Gießerblock gegen die Walze ver- stellt, zum Auftragen der zweiten Schicht wird ein zweiter Gießerblock gegen den ersten Gießerblock verstellt und zum Auftragen der dritten Schicht wird ein dritter Gießerblock gegen den zweiten verstellt. Ein analoges Verfahren wird in der DE-A-19 504 930 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.
40 Alle drei Flüssigkeiten laufen ihrem jeweiligen Gießrakel zu und

45 Beim Extrusions- bzw. Abstreifgießverfahren wird mit flexibler Träger, beispielsweise eine Folie, mit definierter Bahngeschwindigkeit zwischen zwei Walzen an dem Gießkopf vorbei geführt. Aus drei

parallelen, quer zur Bahnlaufrichtung angeordneten Gießschlitzen werden die der erwünschten Schichtstärke angepassten Flüssigkeitsmengen gleichzeitig auf das Substrat aufgebracht. Ein solches Verfahren ist beispielsweise in der EP-A-431 630, der
5 DE-A-3 733 031 und der EP-A-452 959 beschrieben, worauf hiermit ausdrücklich Bezug genommen wird.

Beim Kaskadengießverfahren wird der Träger über eine Walze geführt. Die aufzubringenden Flüssigkeiten laufen aus verschieden-
10 artig angeordneten Schlitzen übereinander und dann gemeinsam auf den Träger auf. Dieses Verfahren ist gleichfalls in der DE-A-19 504 930 beschrieben.

Selbstverständlich ist es auch möglich, zunächst nur eine cholesterische Schicht aufzubringen, diese gegebenenfalls zu trocknen und zu härten und dann zwei Schichten nass-in-nass beispielsweise mit einem der oben aufgeführten Verfahren auf die gehärtete cholesterische Schicht aufzutragen. Ebenso kann jede Schicht einzeln nacheinander aufgetragen, gegebenenfalls getrocknet und gehärtet
20 werden.

Wenn man Gießverfahren einsetzt, weist das gießfähige, cholesterische Gemisch vorzugsweise eine Viskosität im Bereich von etwa 10 bis 500 mPas, insbesondere etwa 10 bis 100 mPas, gemessen bei
25 23 °C, auf. Besonders bevorzugt bringt man das cholesterische Gemisch mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 bis 800 m/min, insbesondere etwa 5 bis 100 m/min, auf den Träger auf. Vorzugsweise wird eine Gießvorrichtung verwendet, deren Gießspaltbreite im Bereich von etwa 2 bis 50 µm, insbesondere etwa 4 bis 15 µm liegt.
30 Vorzugsweise erfolgt der Auftrag des cholesterischen Gemisches unter erhöhtem Druck, insbesondere bei einem Gießerüberdruck im Bereich von etwa 0,01 bis 0,7 bar, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,3 bar.

35 Das Entfernen der ausgehärteten Schichten vom Träger kann zum Beispiel dadurch erfolgen, dass dieser über eine Umlenkrolle mit kleinem Durchmesser geführt wird. Infolgedessen blättert das vernetzte Material dann von dem Träger ab. Weitere bekannte Methoden sind gleichfalls geeignet, zum Beispiel das Abziehen des Trägers
40 über eine scharfe Kante, Air Knife (Luftrakel), Ultraschall oder Kombinationen davon. Das nun trägerlose cholesterische Material wird auf eine gewünschte Korngröße zerkleinert. Dies kann bei-
45 großenverteilung, beispielsweise durch einen Siebprozess, realisiert werden.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Zusammensetzungen, die erfindungsgemäße Pigmente enthalten.

Besonders bevorzugte erfundungsgemäße Zusammensetzungen sind

5 Überzugs- oder Beschichtungsmittel wie z. B. Farben und Lacke, die neben den erfindungsgemäßen Pigmenten eine oder mehrere Substanzen enthalten, die ausgewählt ist bzw. sind unter Wasserlakken, beispielsweise in Form von wässrigen Dispersionen, wie PMA, SA, Polyvinyl-Derivate, PVC, Polyvinylidenchlorid, SB-Copo, PV-

10 AC-Copo-Harze, oder in Form von wasserlöslichen Bindemitteln, wie Schellack, Maleinharze, Kolophonium-modifizierte Phenolharze, lineare und verzweigte, gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Polyester, Fettsäure-modifizierte Alkydharze, plastifizierte Harnstoffharze, oder in Form von wasserverdünnbaren Bindemitteln, wie PUR-Dispersionen, EP-Harze, Harnstoffharze, Melaminharze, Phenolharze, Alkydharze, Alkydharzemulsionen, Silikonharzemulsionen; Pulverlacken, wie beispielsweise Pulverlacken für TRIBO/ES, wie Polyester-Beschichtungspulverharze, PUR-Beschichtungspulverharze, EP-Beschichtungspulverharze, EP/SP-

15 20 Hybrid-Beschichtungspulverharze, PMA-Beschichtungspulverharze, oder Pulverlacke für Wirbelsintern, wie thermoplastifiziertes EPS, LD-PE, LLD-PE, HD-PE; lösemittelhaltigen Lacken, beispielsweise als Ein- und Zweikomponenten-Lacke (Bindemittel), wie Schellack, Kolophonium-Harzester, Maleinatharze, Nitrocellulosen,

25 30 Kolophonium-modifizierte Phenolharze, physikalisch trocknende, gesättigte Polyester, Aminoplast-vernetzende, gesättigte Polyester, Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester, selbstvernetzende, gesättigte Polyester, Alkyde mit gesättigten Fettsäuren, Leinölalkydharze, Sojaölharze, Sonnenblumenölalkydharze, Saffloweralkydharze, Ricinenalkydharze, Holzöl-/Leinölalkydharze, Mischölalkydharze, harzmodifizierte Alkydharze, Styrol/Vinyltoluol-modifizierte Alkydharze, acrylierte Alkydharze, Urethan-modifizierte Alkydharze, Silicon-modifizierte Alkydharze, Epoxid-modifizierte Alkydharze, Isophthalsäure-Alkydharze, nichtplastifizierte Harnstoffharze, plastifizierte Harnstoffharze, Melaminharze, Polyvinylacetale, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, nichtvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, selbstvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, P(M)A-Copolymerisate mit anderen Nichtacrylmonomeren,

35 40 fremdvernetzende P(M)A-Homo- bzw. Copolymerisate, fremdvernetzende P(M)A-Copolymerisate mit Nichtacrylmonomeren, Acrylat-Copolymerisationsharze, ungesättigte Kohlenwasserstoffharze, organenhartende Kunstharze, photoinitiatorhaltig, strahienhartende Kunstharze photoinitiatorfrei; lösemittelfreien Lacken (Bindemittel), wie Isocyanat-vernetzende, gesättigte Polyester,

PUR-2K-Harzsysteme, PUR-1K-Harzsysteme feuchtigkeitshärtend, EP-Harze, sowie Kunsthärze - einzeln oder in Kombination -, wie Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymere, BS, Celluloseacetat, Celluloseacetobutyrat, Celluloseacetopropionat, Cellulosenitrat,
5 Cellulosepropionat, Kunsthorn, Epoxidharze, Polyamid, Polycarbonat, Polyethylen, Polybutylenterephthalat, Polyethylenterephthalat, Polymethylmethacrylat, Polypropylen, Polystyrol, Polytetrafluorethylen, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Pulyurethan, Styrol-Acrylnitril-Copolymere, ungesättigte Polyesterharze
10 als Granulate, Pulver oder Gießharz.

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können außerdem Stabilisatoren gegen UV- und Wettereinflüsse sowie anorganische oder organische Pigmente enthalten, wie oben beschrieben.

15 Die erfindungsgemäßen Pigmente können einzeln oder in Mischungen in die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen eingearbeitet und dort gegebenenfalls zusätzlich durch Scherkräfte auslösende Methoden ausgerichtet werden. Geeignete Methoden zur Ausrichtung der er-
20 findungsgemäßen Pigmente sind Drucken und Rakeln oder, bei magnetischen Pigmenten, Anlegen eines äußeren magnetischen Feldes.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Beschichtungsmittel, die wenigstens ein erfindungsgemäßes Mehrschichtpig-
25 ment enthalten, vorzugsweise Beschichtungsmittel, die ausgewählt sind unter Effektlacken, -farben oder -folien, insbesondere unter selbstdeckenden Effektlacken, -farben oder -folien.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Pigmente im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im Freizeit-, Sport- und Spielsektor, im Kosmetikbereich, im Textil-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich, in Schreibutensilien, Emballagen oder Brillengestängen, im Bausektor, im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art, wie beispielsweise Kartonagen, Verpackungen, Tragetaschen, Papiere, Etiketten oder Folien.

Die durch die erfindungsgemäßen cholesterischen Pigmente erzielbaren Farbeffekte umfassen, bedingt durch die Vielfalt der erzielbaren Reflexionswellenlängen, auch den UV- und den IR-Bereich sowie selbstverständlich den Bereich des sichtbaren Lichtes. Werden die erfindungsgemäßen Pigmente auf Banknoten, Scheckkarten,

15 beitet, erschwert dies das identische Kopieren, insbesondere das Fälschen dieser Gegenstände erheblich. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Verwendung der erfin-

dungsgemäßen Pigmente zur fälschungserschwerenden Bearbeitung von Gegenständen, insbesondere von Banknoten, Scheckkarten oder anderen bargeldlosen Zahlungsmitteln oder Ausweisen.

5 Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Zusammensetzungen zur Beschichtung von Gebrauchsgegenständen und zur Lackierung von Fahrzeugen.

Die Erfindung wird nun anhand der folgenden Ausführungsbeispiele 10 und unter Bezugnahme auf beiliegende Figur 1 näher erläutert. Dabei zeigt

Figur 1 die schematische Darstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren Beschichtungsapparatur

15

Beispiel 1: Herstellung von Dreischichtpigmenten mit pigmentierter Absorberschicht, umfassend ein cholesterisches strahlungshärtbares Bindemittel

20 a) Herstellung der 1. Cholesterschicht

Es wurde eine cholesterische Mischung der oben beschriebenen Gruppe b) eingesetzt, die als chirales Monomer eine Verbindung der oben angegebenen Formel 2 und als achirales, nematisches Monomer ein Gemisch von Verbindungen der oben angegebenen Formel 3 enthielt. Das unverdünnte cholesterische Gemisch enthielt 90,5 Gew.-% der achiralen, nematischen Verbindung, 6,5 Gew.-% der chiralen Verbindung und als Photoinitiator 3 Gew.-% 1-Hydrocyclohexylphenylketon, das unter der Bezeichnung Irgacure 184 vertrieben wird. Als Lösungsmittel wurde Methylmethyleketon verwendet.

Die Beschichtung erfolgte mit einer Beschichtungsapparatur, die in Figur 1 schematisch dargestellt ist. Eine schwarzglänzend, rückseitig vorbeschichtete Polyethylenterephthaltfolie (PET-Folie) (G) mit einer Dicke von 15 µm wurde vom Folienwickel (F) kontinuierlich abgerollt und mit einem Messergießer beschichtet. Die Dicke der cholesterischen Schicht betrug 2 µm. Die Trocknung erfolgte bei 60 °C im Trockner (C). Die Härtung der Schicht erfolgte durch UV-Fixierung in der UV-Anlage (A) während das getrocknete Band über die Kühlwalze (B) geführt wurde. Die gehärtete Cholesterenschicht wurde auf die Rolle (D) aufgewickelt.

45 b) Herstellung einer rußpigmentierten Absorberschicht mit cholesterischem Bindemittel

In einem Laborkneter mit einem Nutzvolumen von 300 ml werden 150 g Farbruß Regal 400R (Hersteller: Cabot Corporation) mit 3 g Stearinsäure, 80 g eines phosphonathaltigen Dispergierharzes (50 %-ig in Tetrahydrofuran, beschrieben in DE-A-195 16 784) und 40 g 5 Methylmethyleketon 1 Stunde geknetet. Die daraus resultierende Knetmasse (Feststoffanteil 70,7 %) wird anschließend in einem Dissolver mit 499 g Methylmethyleketon auf einen Feststoffgehalt von 25 % eingestellt. Diese Dispersion wird danach in einer Rührwerksmühle (Typ Dispermat SL, Mahlkammervolumen 125 ml, Mahlkörper 10 Zirkonoxid 1-1,25 mm) optimal ausdispergiert. Der Dispergierfortschritt wird dabei mittels einem Interferenzkontrastverfahren (EP-B-0 032 710) verfolgt. Die Endfeinheit ist erreicht, wenn die zu prüfende Oberfläche agglomeratfrei ist. Eine daraus gefertigte Schicht ist hochglänzend und weist eine Grundrauhigkeit von ≤ 100 15 nm auf. Zu der so erhaltenen Dispersion werden 500 g einer 60 %-igen Cholesterlösung zusammen mit 0,3 g Byk 361 (Byk-Chemie) mittels eines Dissolvers 30 Minuten intensiv eingemischt. Nach Einröhren von 9 g Photoinitiator Irgacure 907 (Ciba Geigy) kann diese Dispersion (Feststoffanteil 39,2 %) aufgetragen werden. 20 Dazu wird sie in einer Schichtdicke von 0,8 μm (Trockendicke) auf die 1. Cholesterschicht analog zu Schritt a) aufgetragen, physikalisch getrocknet und dann unter Stickstoffatmosphäre strahlungsgehärtet.

25 c) Herstellung der 2. Cholesterschicht

Auf die ausgehärtete Absorberschicht wird analog zu Schritt a) eine weitere Cholesterschicht aufgetragen, getrocknet und gehärtet. Die 2. Cholesterschicht ist hinsichtlich Zusammensetzung und 30 Schichtdicke mit der 1. Cholesterschicht vergleichbar.

d) Herstellung von Pigmenten

Der ausgehärtete Dreischichtverbund wird von der Trägerfolie entfernt, indem er quer zur Folienbahnrichtung mit einer Rasierklinge verletzt wird und dann mit Druckluft, die durch eine Schlitzdüse gepresst wird, abgeblasen wird. Die beschichtete Folie wird dabei kontinuierlich an der Schlitzdüse vorbeigeführt und der abgeblasene Dreischichtverbund wird in Form von Flocken 40 aufgefangen. Die Dreischichtflocken sind 6 μm dick und zeigen auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe. Die Farbe erscheint nach blau, wenn man schräg auf die Flocken

50

10 g Cholesterenflocken werden mit 100 g Natriumchlorid gemischt und 6 mal 2 Minuten in einer Schlagmessermühle gemahlen. Nach dem Mahlen wird das Salz mit Wasser herausgewaschen und das Pigment isoliert.

5

Das auf diese Weise hergestellte Pigment besitzt eine beidseitig hohe Brillanz mit vom Betrachtungswinkel abhängiger Farbigkeit.

Beispiel 2: Herstellung von cholesterischen Dreischichtpigmenten

10 ohne cholesterische Zwischenschicht

a) Herstellung der 1. Cholesterenschicht

Mit Hilfe einer Gießvorrichtung gemäß Beispiel 1 wird eine Lösung
15 bestehend aus 45 Tl. Cholesterenmischung (96,2 % nematische Kom-
ponente gemäß Formel (3) und 3,8 % chirale Komponente gemäß For-
mel (5)), 3 Tl. Photoinitiator Irgacure® 907 (von Fa. Ciba-
Geigy), 0,1 Tl. Byk 361 (von Fa. Byk) und 51,9 Tl. Methylethylke-
ton auf eine Polyesterfolie aufgebracht. Die beschichtete Folie
20 wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C tempe-
riert ist. Anschließend wird die physikalisch getrocknete Schicht
in-line durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre
gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewik-
kelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 2 µm und reflek-
25 tiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Re-
flexion bei einer Wellenlänge von 505 nm. Mit dem Auge betrachtet
erscheint die Schicht bei senkrechtem Aufblick grün mit einem
Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut.

30 b) Herstellung der Zwischenschicht

Die, wie unter a) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe
der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 70,
82 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa.
35 BASF AG), 7,08 Tl. Reaktivverdünner (Triacrylat von propoxylier-
tem/ethoxyliertem Trimethylolpropan; Laromer® PO 33F von Fa. BASF
AG), 0,85 Tl. Photoinitiator Irgacure® 500 (von Fa. Ciba-Geigy),
und 21,25 Tl. Tetrahydrofuran beschichtet. Die beschichtete Folie
wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C tempe-
40 riert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die
Schicht in-line durch Bestrahlung mit UV-Licht unter Stickstoffat-

c) Herstellung der 2. Cholesterenschicht

Die, wie unter a) und b) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus
5 45 Tl. Cholesterenmischung (vgl. Schritt a)), 3 Tl. Photoinitiator Irgacure 907, 0,1 Tl. Byk 361 und 51,9 Tl. Methylethylketon beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen
10 mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die Cholesterenschicht hat eine Dicke von 2 µm und reflektiert senkrecht zur Schichtebene Licht mit einem Maximum der Reflexion bei 510 nm. Mit dem Auge betrachtet erscheint die Schicht bei senkrechtem Auf-
15 blick grün mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Schicht schaut.

Nach den Arbeitsschritten a), b) und c) erhält man einen 3-Schichtverbund auf der Polyesterträgerfolie. Die mechanische Stabilität des 3-Schichtverbundes wurde durch Messen der Abrißkraft und der Abschälkraft bestimmt. Dazu werden die mit dem 3-Schichtverbund beschichteten Folien in 3,81 mm breite Streifen geschnitten, der Kraftaufnehmer auf den Dreischichtverbund geklebt und die Kraft bestimmt, die zum Einreißen (Abrißkraft) bzw. zum Abziehen (Abschälkraft) der bereits eingerissenen Schicht nötig ist. Die Abrißkraft zwischen der 1. Cholesterenschicht und der schwarzen Zwischenschicht beträgt 0.065 N und die Abschälkraft beträgt 0.005 N.

30 d) Entfernen des Dreischichtverbundes von der Trägerfolie

Der, wie unter a), b) und c) beschriebene, Dreischichtverbund wird von der Polyesterträgerfolie entfernt, indem der Dreischichtverbund quer zur Folienbahnrichtung mit einer Rasierklinge verletzt wird und dann mit Druckluft, die durch eine Schlitzdüse gepresst wird, abgeblasen wird. Die beschichtete Folie wird dabei kontinuierlich an der Schlitzdüse vorbeigeführt und der abgeblasene Dreischichtverbund wird in Form von Flocken aufgefangen. Die Dreischichtflocken sind 6 µm dick und zeigen auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe mit einem Farbwechsel nach blau, wenn man schräg auf die Flocken schaut.

45 10 g Cholesterinflocken, hergestellt wie unter d) beschrieben, werden mit 100 g Natriumchlorid gemischt und 6 mal 2 Minuten in einer Schlagmessermühle gemahlen. Nach dem Mahlen wird das Salz

52

mit Wasser herausgewaschen und das Pigment isoliert. Beim Mahlen kommt es teilweise zu Delamination des Dreischichtpigmentes.

Beispiel 3: Herstellung von cholesterischen Dreischichtpigmenten
5 ohne cholesterische Zwischenschicht

a) Zunächst wird die 1. Cholesterenschicht wie in Beispiel 2 unter a) beschrieben hergestellt.

10 b) Herstellung der Zwischenschicht

Die, wie unter a) beschrieben, beschichtete Folie wird mit Hilfe der gleichen Gießvorrichtung mit einer Lösung bestehend aus 28,33 Tl. schwarzer Druckfarbe Flexoplastol VA/2-Schwarz (von Fa. BASF 15 AG), 2,83 Tl. Reaktivverdünner (Laromer® PO 33F; von Fa. BASF AG), 0,34 Tl. Photoinitiator Irgacure 500 (von Fa. Ciba-Geigy), 60 Tl. 20 prozentige Lösung eines Copolymers aus Ethylhexylacrylat und Acrylsäure; Acronal® 101 L von Fa. BASF AG) in Tetrahydrofuran und 8,5 Tl. Tetrahydrofuran beschichtet. Die beschichtete Folie wird dann durch einen Trockenkanal geführt, der auf 60°C temperiert ist und physikalisch getrocknet. Anschließend wird die Schicht in-line durch Bestrahlen mit UV-Licht unter Stickstoffatmosphäre gehärtet und die beschichtete Folie wird auf eine Spule gewickelt. Die schwarze Schicht hat eine Dicke von 1 µm.

25

c) Herstellung der 2. Cholesterenschicht

Auf die schwarze Zwischenschicht wird wie in Beispiel 2 unter c) beschrieben die 2. Cholesterenschicht aufgebracht und dadurch ein 30 Dreischichtverbund erhalten. Die Prüfung der mechanischen Stabilität des Dreischichtverbundes ergibt eine Abrißkraft zwischen der 1. Cholesterenschicht und der schwarzen Zwischenschicht von 0.19 N und eine Abschälkraft von 0.01 N.

35 d) Entfernen des Dreischichtverbundes von der Trägerfolie

Der Dreischichtverbund wird wie in Beispiel 2 unter d) beschrieben von der Trägerfolie entfernt.

40 e) Mahlen der Dreischichtflocken zu einem Pigment

Die Flocken sind deutlich kleiner als im Beispiel 1. Deutlich geringerer Anteil an delaminierter 45 Pigmentteilchen, die 6 µm dick sind und auf beiden Seiten bei senkrechtem Aufblick eine kräftige grüne Farbe zeigen. Ändert man den Betrachtungswinkel, so erfolgt ein Farbwechsel von grün nach

53

blau. Beim Betrachten auf einem weißen Untergrund sind die Pigmentteilchen deckend.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

Patentansprüche

1. Plättchenförmiges cholesterisches Mehrschichtpigment, gekenn-
5 zeichnet durch die Schichtfolge A¹/B/A²,

wobei

10 A¹ und A² gleich oder verschieden sind und jeweils mindestens
eine cholesterische Schicht umfassen, und

15 B für mindestens eine die Schichten A¹ und A² voneinander
trennende Zwischenschicht steht, die das die Schichten A¹
und A² transmittierende Licht teilweise oder vollständig
absorbiert.

2. Mehrschichtpigment nach Anspruch 1, wobei A¹ und A² gleiche
oder verschiedene optische Eigenschaften besitzen.

20 3. Mehrschichtpigment nach Anspruch 2, wobei A¹ und A² Licht
gleicher oder unterschiedlicher Wellenlänge reflektieren und/
oder von gleicher oder unterschiedlicher Händigkeit sind.

4. Mehrschichtpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
25 wobei B mindestens ein anorganisches oder organisches Absorp-
tionspigment, gegebenenfalls eingebunden in einer Bindemitt-
telmatrix enthält.

5. Mehrschichtpigment nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
30 wobei A¹ und A² cholesterische Gemische, die ausgewählt sind
unter

- a) mindestens einem cholesterischen, polymerisierbaren Mono-
mer;
- 35 b) mindestens einem achiralen, nematischen, polymerisierba-
ren Monomer und einer chiralen Verbindung;
- c) mindestens einem cholesterischen, vernetzbaren Oligomer
40 oder Polymer; oder

55

56

14. Verwendung von Mehrschichtpigmenten nach einem der Ansprüche
1 bis 7 im Fahrzeug- und Fahrzeugzubehörsektor, im EDV-,
Freizeit-, Sport- und Spielsektor, als optische Bauelemente
wie Polarisatoren oder Filter, im Kosmetikbereich, im Tex-
til-, Leder- oder Schmuckbereich, im Geschenkartikelbereich,
in Schreibutensilien oder auf Brillengestellen, im Bausektor,
im Haushaltssektor sowie bei Druckerzeugnissen aller Art so-
wie zur Herstellung von Farben und Lacken.

10 15. Verwendung von Mehrschichtpigmenten nach einem der Ansprüche
1 bis 7 zur fälschungserschwerenden Bearbeitung von Gegen-
ständen.

15 16. Verwendung einer Zusammensetzung nach Anspruch 12 zur Be-
schichtung von Gebrauchsgegenständen oder zur Lackierung von
Fahrzeugen.

20

25

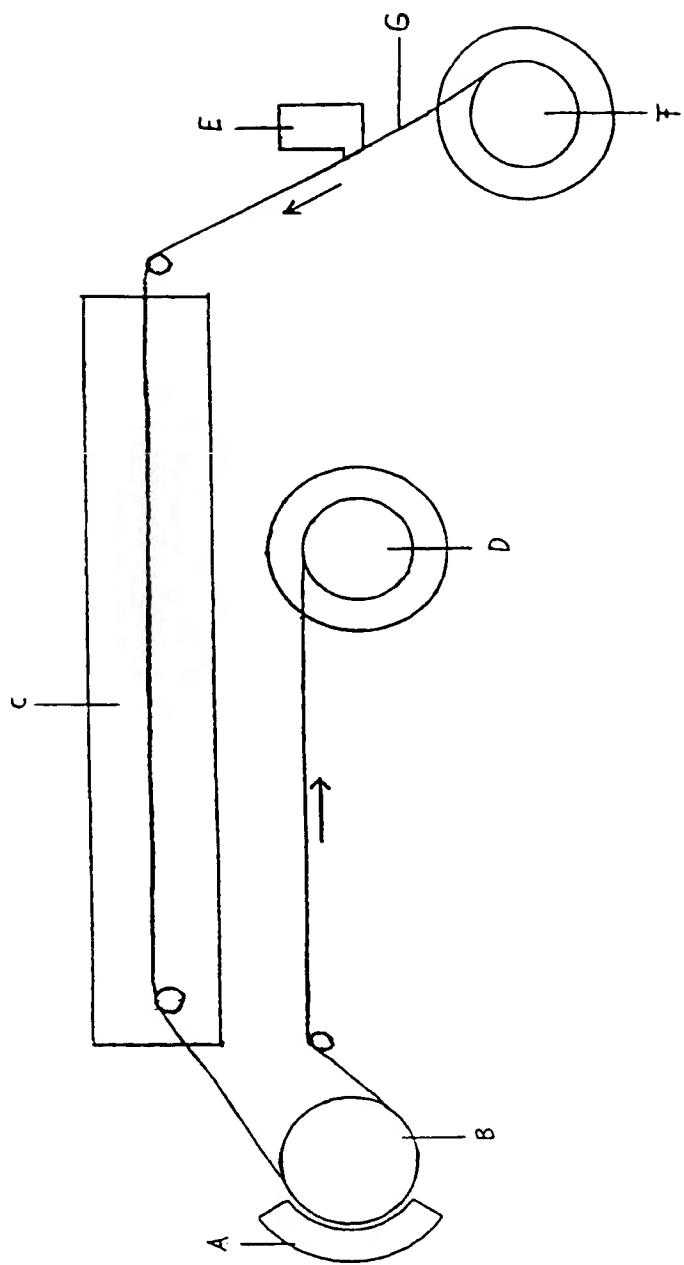
30

35

40

45

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No

PCT/EP 98/05545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 6 C09B67/00 C09K19/00 C09D5/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C09K C09B C09D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	EP 0 872 336 A (CLARIANT GMBH) 21 October 1998 see column 2, line 4 - column 6, line 44 ---	1-16
X, P	DE 196 19 973 A (DAIMLER-BENZ) 20 November 1997 see column 3, line 4 - column 5, line 56; figure 2 see column 6, line 38 - line 45 ---	1,4,5,8, 10,14,16
Y	GB 2 282 145 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 29 March 1995 see page 1, line 27 - page 2, line 16 see page 5, line 21 - line 25 see page 7, line 3 - line 5 ---	1,4, 14-16

Further documents are listed in the continuation of box C

Patent family members are listed in annex

³ Special categories of cited documents

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority, claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

Document published or filed before the international filing date

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

13 January 1999

20/01/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: (+31-70) 340-2040 Telex: 204144
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Roulier

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No.

PCT/EP 98/05545

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No
Y	GB 2 276 883 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 12 October 1994	1.4,

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No

PCT/EP 98/05545

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
EP 872336	A	21-10-1998		DE 19715993 A CZ 9801158 A JP 10296897 A	22-10-1998 11-11-1998 10-11-1998
DE 19619973	A	20-11-1997		EP 0814132 A JP 10067949 A	29-12-1997 10-03-1998
GB 2282145	A	29-03-1995		DE 69408470 D DE 69408470 T EP 0720753 A WO 9508786 A JP 9503169 T	12-03-1998 27-08-1998 10-07-1996 30-03-1995 31-03-1997
GB 2276883	A	12-10-1994		AU 6433594 A EP 0693098 A WO 9422976 A	24-10-1994 24-01-1996 13-10-1994

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

In internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05545

A. KLASSEFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C09B67/00 C09K19/00 C09D5/36

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprustoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C09K C09B C09D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprustoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
E	EP 0 872 336 A (CLARIANT GMBH) 21. Oktober 1998 siehe Spalte 2, Zeile 4 - Spalte 6, Zeile 44 ---	1-16
X, P	DE 196 19 973 A (DAIMLER-BENZ) 20. November 1997 siehe Spalte 3, Zeile 4 - Spalte 5, Zeile 56; Abbildung 2 siehe Spalte 6, Zeile 38 - Zeile 45 ---	1,4,5,8, 10,14,16
Y	GB 2 282 145 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 29. März 1995 siehe Seite 1, Zeile 27 - Seite 2, Zeile 16 siehe Seite 5, Zeile 21 - Zeile 25 siehe Seite 7, Zeile 3 - Zeile 5 ---	1,4, 14-16

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfindenscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

13. Januar 1999

20/01/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P B 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel: +31 70 340-2040 Fax: +31 70 340-2040
Fax: +31 70 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

F. GÜNTHER, A.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 98/05545

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y	GB 2 276 883 A (CENTRAL RESEARCH LAB. LTD) 12. Oktober 1994 siehe Seite 2. Zeile 26 - Zeile 29 siehe Seite 4. Zeile 9 - Seite 5. Zeile 16 siehe Seite 7, Zeile 9 - Zeile 15 -----	1,4. 14-16

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Int.	deutsches Aktenzeichen
	PCT/EP 98/05545

Im Recherchenbericht angefundenes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
EP 872336 A	21-10-1998	DE 19715993 A		22-10-1998
		CZ 9801158 A		11-11-1998
		JP 10296897 A		10-11-1998
DE 19619973 A	20-11-1997	EP 0814132 A		29-12-1997
		JP 10067949 A		10-03-1998
GB 2282145 A	29-03-1995	DE 69408470 D		12-03-1998
		DE 69408470 T		27-08-1998
		EP 0720753 A		10-07-1996
		WO 9508786 A		30-03-1995
		JP 9503169 T		31-03-1997
GB 2276883 A	12-10-1994	AU 6433594 A		24-10-1994
		EP 0693098 A		24-01-1996
		WO 9422976 A		13-10-1994